

Radikalische Copolymerisation von Akzeptor- und Donatormonomeren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Fengchao Hu
aus Henan, China

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	07.10.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	18.11.2002

Darmstadt 2002

D17

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die Überlassung des Themas und die Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. R. Klein und Herrn Dipl.-Chem. M. Roth gilt mein Dank für die Durchsicht des Manuskripts.

Der Max-Buchner-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern des Instituts für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt und des Deutschen Kunststoff-Instituts möchte ich für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit danken.

Diese Arbeit wurde im Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt und im Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun in der Zeit von Oktober 1999 bis Oktober 2002 durchgeführt.

„Was die Herren nicht beweisen können, nennen sie Praxis. Und was sie nicht widerlegen können, nennen sie Theorie.“

L. Bamberger
Reden im Reichstag

Für Feng

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	POLYMERE AUS NICHT HOMOPOLYMERISIERBAREN MONOMEREN	1
1.2	AUFGABENSTELLUNG	4
2	ALTERNIERENDE RADIKALISCHE CO- UND TERPOLYMERISATION.....	7
2.1	TERMINAL-MODELL MIT FREIEN MONOMEREN.....	8
2.1.1	<i>Binäre Copolymerisation.....</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Bestimmung der Copolymerisationsparameter.....</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Terpolymerisation.....</i>	<i>13</i>
2.2	PENULTIMATE-MODELL MIT FREIEN MONOMEREN.....	17
2.2.1	<i>Binäre Copolymerisation.....</i>	<i>17</i>
2.2.2	<i>Terpolymerisation.....</i>	<i>18</i>
2.3	KOMPLEX-MODELL.....	20
2.3.1	<i>Binäre Copolymerisation.....</i>	<i>21</i>
2.3.2	<i>Terpolymerisation.....</i>	<i>21</i>
2.4	DAS MODELL DER GLEICHZEITIGEN BETEILIGUNGEN VON FREIEN MONOMEREN UND CHARGE-TRANSFER-KOMPLEXEN	23
2.4.1	<i>Binäre Copolymerisation.....</i>	<i>24</i>
2.4.2	<i>Terpolymerisation.....</i>	<i>29</i>
3	BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN	33
3.1	KOMPLEXBILDUNG ZWISCHEN AKZEPTOR- UND DONATORMONOMEREN	34
3.2	KOMPLEXBILDUNG ZWISCHEN MONOMEREN UND LÖSUNGSMITTELN IN TETRACHLORMETHAN.....	36
4	GRAVIMETRISCHE UND DILATOMETRISCHE MESSUNG DER POLYMERISATIONSGESCHWINDIGKEIT.....	38
4.1	GRAVIMETRIE	38
4.2	DILATOMETRIE	38
5	TERPOLYMERISATION VON MALEINSÄUREANHYDRID, TRANS-ANETHOL UND VINYL-ISO-BUTYLETHER IN ACETONITRIL UND CHLOROFORM	45
5.1	HERSTELLUNG DER POLYMEREN.....	45
5.2	CHARAKTERISIERUNG DER POLYMEREN.....	46
5.2.1	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	<i>46</i>
5.2.2	<i>FTIR-Spektroskopie.....</i>	<i>49</i>
5.2.3	<i>NMR-Spektroskopie.....</i>	<i>50</i>

5.2.4	<i>TGA und DSC</i>	51
5.2.5	<i>GPC</i>	53
5.2.6	<i>Titration</i>	54
5.2.7	<i>Mikroanalyse</i>	55
5.3	BINÄRE COPOLYMERISATION	56
5.4	TERPOLYMERISATION	59
5.4.1	<i>Terminal-Modell und Penultimate-Modell</i>	61
5.4.2	<i>Komplex-Modell</i>	63
5.5	DISKUSSION	68
6	TERPOLYMERISATION VON TRANS-ANETHOL, MALEINSÄUREANHYDRID UND FUMARSÄUREDINITRIL IN ACETONITRIL UND CHLOROFORM	70
6.1	HERSTELLUNG DER POLYMEREN	70
6.2	CHARAKTERISIERUNG DER POLYMEREN	71
6.2.1	<i>Mikroanalyse</i>	71
6.2.2	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	71
6.2.3	<i>FTIR-Spektroskopie</i>	72
6.2.4	<i>NMR-Spektroskopie</i>	73
6.2.5	<i>TGA und DSC</i>	74
6.2.6	<i>GPC</i>	76
6.3	BINÄRE COPOLYMERISATION	77
6.4	TERPOLYMERISATION	79
6.4.1	<i>Terminal-Modell und Penultimate-Modell</i>	81
6.4.2	<i>Komplex-Modell</i>	83
6.5	DISKUSSION	87
7	TERPOLYMERISATION VON VINYL-ISO-BUTYLETHER, MALEINSÄUREANHYDRID UND FUMARSÄUREDINITRIL IN TETRAHYDROFURAN, CHLOROFORM UND IN MASSE	90
7.1	HERSTELLUNG DER POLYMEREN	90
7.2	CHARAKTERISIERUNG DER POLYMEREN	91
7.2.1	<i>MALDI-TOF</i>	91
7.2.2	<i>FTIR-Spektroskopie</i>	93
7.2.3	<i>NMR-Spektroskopie</i>	94
7.2.4	<i>DSC</i>	96
7.2.5	<i>GPC</i>	97
7.2.6	<i>Hydrolyse-Titration</i>	98
7.2.7	<i>Mikroanalyse</i>	99

7.3	BINÄRE COPOLYMERISATION	101
7.4	TERPOLYMERISATION	104
7.4.1	<i>Terminal- und Penultimate-Modell</i>	108
7.4.2	<i>Komplex-Modell</i>	111
7.5	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN	117
7.5.1	<i>Binäre Copolymerisation von Vinyl-iso-butylether und Maleinsäureanhydrid</i>	117
7.5.2	<i>Binäre Copolymerisation von Vinyl-iso-butylether und Fumarsäuredinitril</i>	121
7.5.3	<i>Terpolymerisation von Vinyl-iso-butylether, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredinitril</i>	124
7.6	DISKUSSION	127
8	TERPOLYMERISATION VON TRANS-ANETHOL, MALEINSÄUREANHYDRID UND N-ETHYLMALEIMID IN TETRAHYDROFURAN UND CHLOROFORM.....	129
8.1	HERSTELLUNG DER POLYMEREN	129
8.2	CHARAKTERISIERUNG DER POLYMEREN	130
8.2.1	<i>MALDI-TOF</i>	130
8.2.2	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	131
8.2.3	<i>FTIR-Spektroskopie</i>	132
8.2.4	<i>NMR-Spektroskopie</i>	133
8.2.5	<i>TGA und DSC</i>	133
8.2.6	<i>GPC</i>	135
8.2.7	<i>Mikroanalyse</i>	135
8.2.8	<i>Hydrolyse-Titration</i>	136
8.3	BINÄRE COPOLYMERISATION	137
8.4	TERPOLYMERISATION	141
8.5	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN	143
8.5.1	<i>Binäre Copolymerisation von trans-Anethol und Maleinsäureanhydrid</i>	143
8.5.2	<i>Binäre Copolymerisation von trans-Anethol und N-Ethylmaleimid</i>	150
8.5.3	<i>Terpolymerisation von trans-Anethol, Maleinsäureanhydrid und N-Ethylmaleimid</i>	155
8.6	DISKUSSION	163
9	QUATERPOLYMERISATIONEN	165
9.1	QUATERPOLYMERISATION VON MALEINSÄUREANHYDRID, FUMARSÄUREDINITRIL, TRANS-ANETHOL UND VINYL-ISO-BUTYLETHER IN TETRAHYDROFURAN UND CHLOROFORM	165
9.2	QUATERPOLYMERISATION VON N-ETHYLMALEIMID, TRANS-ANETHOL, TRANS-STILBEN UND 2-CHLORETHYLVINYLETHER IN TETRAHYDROFURAN UND CHLOROFORM	172

9.3	QUATERPOLYMERISATION VON MALEINSÄUREANHYDRID, TRANS-ANETHOL, TRANS-STILBEN UND 2-CHLORETHYLVINYLETHER IN TETRAHYDROFURAN UND CHLOROFORM	178
9.4	DISKUSSION	181
10	EXPERIMENTELLER TEIL	183
10.1	CHEMIKALIEN	183
10.2	BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTE	184
10.3	DICHTEMESSUNG	185
10.4	POLYMERISATION	185
10.5	DILATOMETRIE	185
10.6	HYDROLYSE UND TITRATION	186
10.7	CHARAKTERISIERUNG	186
11	ZUSAMMENFASSUNG	189
11.1	TERPOLYMERISATION VON MALEINSÄUREANHYDRID/ANETHOL/VINYL-ISO-BUTYLETHER.....	189
11.2	TERPOLYMERISATION VON ANETHOL/MALEINSÄUREANHYDRID/FUMARSÄUREDINITRIL	191
11.3	TERPOLYMERISATION VON VINYL-ISO-BUTYLETHER/MALEINSÄUREANHYDRID/FUMARSÄUREDINITRIL.....	193
11.4	TERPOLYMERISATION VON ANETHOL/MALEINSÄUREANHYDRID/N-ETHYLMALEIMID	195
11.5	QUATERNÄRE SYSTEME.....	197
12	LITERATUR	199

Abkürzungen

Φ_i	Molenbruch des Monomeren M_i im Monomergemisch
ϕ_i	Molenbruch der Monomereinheit M_i im Polymeren
ε	Absorptionskoeffizient bei der UV/VIS-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
ρ	Dichte
ζ	Umsatz in mol-%
R_2^p, R_3^p	Reaktivitätsparameter nach dem Penultimate-Modell
ν	Valenzschwingung bei der IR-Spektroskopie
α, η, ξ, ρ	Parameter bei der Behandlung der Copolymerisation nach Kelen-Tüdös
$[M_i]$	Konzentration des Monomeren M_i im Monomergemisch
A	Absorption bei der UV/VIS-Spektroskopie, Akzeptor
A(X), F(X)	Geschwindigkeitsvorfaktoren nach dem Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und Komplexen
ACN	Acetonitril
AIBN	α, α' -Azoisobutyronitril
AMFabc_LMn	Poly(anethol-maleinsäureanhydrid-fumarsäuredinitril) oder Poly(ANE-MSA-FN) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist ANE:MSA:FN = a:b:c
AMNabc_LMn	Poly(anethol-maleinsäureanhydrid-N-ethylmaleimid) oder Poly(ANE-MSA-NEMI) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist ANE:MSA:NEMI = a:b:c
ANE	trans-Anethol
CEVE	2-Chlorethylvinylether
CF	Chloroform
C_I, C_{II}	Charge-Transfer-Komplexe zwischen Donator und Akzeptor
CT-Komplex	Charge-Transfer-Komplex
D	Donator, Molmassendispersität
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differentialkalorimetrie
ESR	Elektronenspinresonanz
f	Radikalausbeutefaktor
FAab_LMn	Poly(fumarsäuredinitril-anethol) oder Poly(FN-ANE) in LM als Lösungs-

	mittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist $FN:ANE = a:b$
F_i	Molverhältnis der Donator(Akzeptor)monomeren im Monomergemisch
f_i	Molverhältnis der Donator(Akzeptor)monomereinheiten im Polymeren
FN	Fumarsäuredinitril
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
I	Initiator
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	Volumenkontraktionskonstante, Komplexbildungskonstante
Konz.	Konzentration
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MAab_LMn	Poly(maleinsäureanhydrid-anethol) oder Poly(MSA-ANE) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist $MSA:ANE = a:b$
MALDI-TOF	Matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisations-Massenspektrometrie
MASC_LM	Poly(maleinsäureanhydrid-anethol-stilben-2-chlorethylvinylether) oder Poly(MSA-ANE-Stb-CEVE) in LM als Lösungsmittel
MAVabc_LM	Poly(maleinsäureanhydrid-anethol-vinyl-iso-butylether) oder Poly(MSA-ANE-VIBE) in LM als Lösungsmittel und das Molverhältnis im Ansatz ist $MSA:ANE:VIBE = a:b:c$
MFAVabcd_LM	Poly(maleinsäureanhydrid-fumarsäuredinitril-anethol-vinyl-iso-butylether) oder Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) in LM als Lösungsmittel und das Molverhältnis im Ansatz ist $MSA:FN:ANE:VIBE = a:b:c:d$
M_i	Monomeres i
m_i	Stoffmenge des Monomeren M_i im Polymeren, Ausgangsmonomermasse von M_i
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
MSA	Maleinsäureanhydrid
MVab_LMn	Poly(maleinsäureanhydrid-vinyl-iso-butylether) oder Poly(MSA-VIBE) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist $MSA:VIBE = a:b$
NASCabcd_LM	Poly(N-ethylmaleimid-anethol-stilben-2-chlorethylvinylether) oder Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist $NEMI:ANE:Stb:CEVE = a:b:c:d$

NEMI	N-Ethylmaleimid
NMR	kernmagnetische Resonanz
PSS	Polystyrol-Standard für GPC-Messungen
R_{23}	relative Reaktivität der beiden Donator(Akzeptor)monomeren gegenüber dem Akzeptor(Donator)-makroradikal nach dem Terminal-Modell
r_1, r_2, r_I, r_{II}	Copolymerisationsparameter
R_I, R_{II}	Reaktivitätsparameter nach dem Komplex-Modell
Schmp.	Schmelzpunkt
Siedp.	Siedepunkt
Stb	trans-Stilben
t (h, s)	Zeit (Stunde, Sekunde)
T_g	Glastemperatur
TDF	deuterierter Tetrahydrofuran = THF- d_8
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
U	Umsatz in Gew.-%
UV/VIS	ultraviolettes und sichtbares Licht
V	Volumen
$v (v_{br}, v_i, v_f, v_{CT})$	Reaktionsgeschwindigkeit
VF	Poly(vinyl-iso-butylether-fumarsäuredinitril) = Poly(VIBE-FN)
VIBE	Vinyl-iso-butylether
VMFabc_LMn	Poly(vinyl-iso-butylether-maleinsäureanhydrid-fumarsäuredinitril) oder Poly(VIBE-MSA-FN) in LM als Lösungsmittel, n ist die Versuchsnummer; das Molverhältnis im Ansatz ist VIBE:MSA:FN = a:b:c
w_i	Massenanteil der Monomereinheit M_i im Polymeren
W_i	Massenanteil des Monomeren M_i in der Monomermischung
X, X_1, X_2	Monomerverhältnis in der Monomermischung
x_i	Molenbruch des Monomeren M_i im Monomergemisch, bezogen auf die zwei Monomeren von elektronisch gleicher Art
y_i	Molenbruch der Monomereinheit M_i im Polymeren, bezogen auf die zwei Monomeren von elektronisch gleicher Art

1 Einleitung

1.1 Polymere aus nicht homopolymerisierbaren Monomeren

Die Anforderungen an Kunststoffe und ihre Eigenschaften werden wegen ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten immer größer. Seit Jahrzehnten wird das Kunststoffspektrum hauptsächlich durch die Suche nach neuen Monomeren, das Modifizieren von traditionellen Polymeren, z.B. durch Mischen oder Copolymerisationen, sowie durch neue Polymerisations- und Verarbeitungstechniken erweitert. Dabei stellt die Copolymerisation einen immer wichtigeren Weg dar. Durch die Copolymerisation wird die Zahl der zugänglichen Polymeren erheblich erhöht. Eine gegebene Anzahl n von verschiedenen Monomersorten liefert nach den Regeln der Kombinatorik für jede Gruppe aus i verschiedenen Monomeren C_n^i unterschiedliche Kombinationen (Copolymere) (Gl. 1.1):

$$C_n^i = \frac{n(n-1)\dots(n-i+1)}{i!} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Daher führen z.B. $n = 100$ verschiedene Monomersorten zu 100 Homopolymeren, zu $C_{100}^2 = 4950$ binären Copolymeren, $C_{100}^3 = 161700$ Terpolymeren und $C_{100}^4 = 3921225$ Quaterpolymeren. Bei jeder Kombination entstehen zudem je nach Monomertyp und Polymerisationsmechanismus noch unterschiedlich aufgebaute Copolymere. Durch Einbauen kleiner Mengen eines zweiten Monomeren können bestimmte Polymereigenschaften, wie z.B. die Anfärbbarkeit oder die Adhäsion verändert werden. Das Einpolymerisieren größerer Mengen eines zweiten Monomeren führt zu Copolymeren mit ganz neuen Eigenschaften, die nicht dem arithmetischen Mittelwert der entsprechenden Homopolymeren entsprechen. Daher ist die Copolymerisation konstitutiv verschiedener Monomere industriell außerordentlich vielseitig nutzbar.

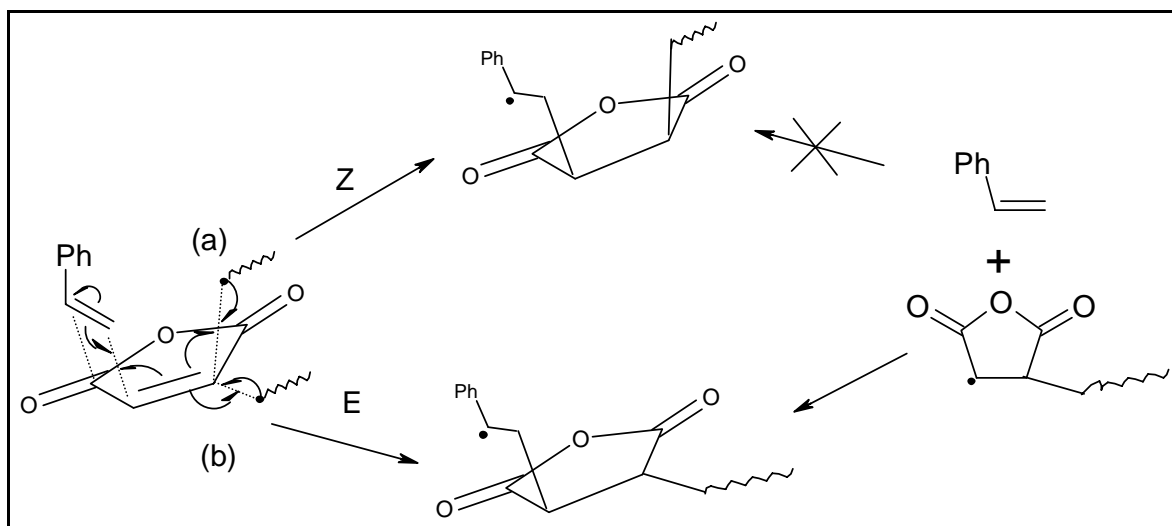
Das Interesse an der Copolymerisation liegt weiter darin, dass zahlreiche Monomere sich miteinander copolymerisieren lassen, obwohl sie nicht homopolymerisierbar sind. Solche Monomere haben chemisch und physikalisch oft besondere Eigenschaften und sind geeignet für die Modifizierung von Polymeren, zumal die sich bildenden Copolymeren oft eine definierte Kettenstruktur mit funktionellen Gruppen haben.

So ist z.B. die alternierende Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit Alkenen seit langem bekannt; sie führt zu zahlreichen „Polyketonen“^{1,2,3,4}. Ein anderes viel untersuchtes Monomeres ist Maleinsäureanhydrid, welches unter radikalischen Bedingungen nicht homopolymerisierbar, aber mit verschiedenen Monomeren wie z.B. Styrol leicht copolymerisierbar ist. Solche Copolymere mit funktionellen Gruppen finden zahlreiche industrielle Anwendungen.

Viele radikalisch nicht homopolymerisierbare Monomere sind Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren und lassen sich daher oft nur ionisch polymerisieren. Die radikalische Copolymerisation findet dagegen besonders leicht zwischen elektronisch unterschiedlichen Monomeren statt.

Bei Donatormonomeren wird die Elektronendichte an der Doppelbindung durch elektronenschiebende Substituenten erhöht. Bei Akzeptormonomeren wird die Elektronendichte an der Doppelbindung durch elektronenziehende Substituenten erniedrigt. Dabei handelt es sich um eine positive Polarisierung der Doppelbindung. Im Q,e-Schema nach Alfrey und Price⁵⁾ liegen die Donatormonomeren deshalb im unteren Bereich mit großen negativen e-Werten, die Akzeptormonomeren dagegen im oberen Bereich mit hohen positiven e-Werten. Die Ursache für die schlechte Homopolymerisierbarkeit von stark polaren Monomeren kann daran liegen, dass solche Monomere und die aus ihnen gebildeten Makroradikale ähnliche Polaritäten haben und sich gegenseitig abstoßen, was das Kettenwachstum erschwert. Die mangelnde Copolymerisierbarkeit von zwei Monomeren von elektronisch gleicher Art lässt sich ebenso erklären. Im Gegensatz hierzu bestehen zwischen zwei Monomeren von elektronisch verschiedener Art große Wechselwirkungen, was zu ihrer leichten Copolymerisation führt.

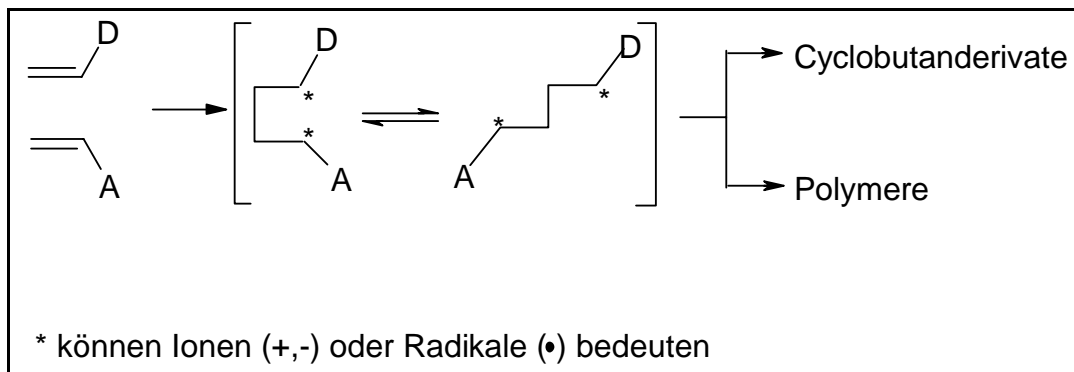
Während binäre Copolymerisationen von Donator- und Akzeptormonomeren intensiv behandelt wurden, wurden solche ternäre Systeme bisher nur selten untersucht. Zu erwähnen sind Arbeiten von Iwatsuki et al.^{6,7,8,9,10,11)}, die bei einigen binären und ternären Systemen die Copolymerisationsparameter, den Polymerisationsmechanismus, den Lösungsmittelleffekt und die Komplexbildung zwischen Akzeptoren und Donatoren untersucht haben. Rzaev et al. haben ihre Untersuchungen über Co- und Terpolymerisationen von nicht homopolymerisierbaren Monomeren¹²⁾ und deren Kinetik zusammengefasst^{13,14)}. Fujimori et al. haben die Zusammenhänge zwischen der Stereoregularität, der Sequenzverteilung in Copolymeren und der Beteiligung von freien Monomeren und Charge-Transfer-Komplexen (CT-Komplex) bei den binären Systemen Styrol/Maleinsäureanhydrid¹⁵⁾, p-Methoxystyrol/Maleinsäureanhydrid¹⁶⁾ und Vinyl-isobutylether/Maleinsäureanhydrid¹⁷⁾ in Chloroform sowie in Methylethylketon untersucht. Sie fanden, dass die Copolymerisationen nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen können. Danach werden entweder die isoliert vorliegenden Monomeren oder die aus Donator- und Akzeptormolekül gebildeten CT-Komplexe an das Makroradikal addiert. Dabei führt die Addition des CT-Komplexes aus Styrol und Maleinsäureanhydrid zu Z- und E-Konfigurationen der MSA-Einheit im Polymeren, während die Addition von freien Monomeren wegen des sterischen Effekts nur zur E-Konfiguration führen kann (Schema 1.1):



Schema 1.1. Bildung der Z- und E-Konfiguration von MSA-Einheit bei der Copolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid nach Giese¹⁸⁾

Durch die Bestimmung des Z-/E-Konfigurationsverhältnisses mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie lässt sich daher auf die Beteiligung der möglichen Spezies am Polymerisationsprozess schließen. Das Z-/E-Konfigurationsverhältnis der MSA-Einheit steigt mit alternierendem Einbau bis zu einem konstanten Wert bei einem vollständig alternierenden Copolymeren, unabhängig von den benutzten Lösungsmitteln. Im Falle von Styrol/Maleinsäureanhydrid dominiert die Beteiligung der gebildeten CT-Komplexe am gesamten Polymerisationsprozess, wobei die Komplexbildung zwischen den Comonomeren und somit auch die Beteiligung der Komplexe an der Polymerisation in dem weniger polaren CHCl₃ stärker als in dem stark polaren Methylethylketon auftritt.

Hall et al.^{19,20)} fanden, dass Copolymerisationen zwischen Donator- und Akzeptormonomeren spontan stattfinden können. Die als Zwischenstufe gebildeten Tetramethylene existieren als Diradikale oder Zwitterionen und dienen als Initiatoren für radikalische oder ionische Polymerisationen^{21,22,23,24,25)} (Schema 1.2). Die Existenz des Tetramethylens kann auch die Bildung von kleinen Molekülen wie Cyclobutan aus einem Donator- und einem Akzeptormonomeren erklären, deren [2+2]-Addition nicht möglich ist. Die Bildung von CT-Komplexen wird von Hall außer Acht gelassen. Der alternierende Aufbau des Polymeren wird ausschließlich auf die verschiedenen Polaritäten der Comonomeren zurückgeführt.



Schema 1.2. Initiationsmodell für die spontan alternierende Copolymerisation nach Hall²¹⁾

Braun et al. haben mehrere binäre und ternäre Systeme aus nicht homopolymerisierbaren Monomeren^{26,27,28)} untersucht und ein kinetisches Modell²⁹⁾ erstellt, um die gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und CT-Komplexen an der Co- und Terpolymerisation getrennt bestimmen zu können.

1.2 Aufgabenstellung

Untersuchungen von multikomponentigen Polymerisationen sind mathematisch sehr kompliziert. Obwohl schon zahlreiche solche Polymerisationssysteme experimentell untersucht wurden, fehlt immer noch ein vollständiges, mathematisch auswertbares Modell. Unter der Voraussetzung der Nichthomopolymerisierbarkeit der eingesetzten Monomeren lassen sich das Modell und die Auswertung vereinfachen. Daher werden in dieser Arbeit binäre, ternäre und quaternäre Systeme behandelt, bei denen die verwendeten Monomeren mit C=C-Doppelbindungen folgenden Einschränkungen unterliegen:

1. Die Monomeren lassen sich eindeutig der Gruppe der Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren zuordnen.
2. Die Monomeren sollen radikalisch nicht oder nur sehr langsam homopolymerisierbar sein (Als eine Ausnahme besitzt N-Ethylmaleimid gewisse Homopolymerisierbarkeit).
3. Wachstumsschritte sind nur durch die Verknüpfung von Donator- und Akzeptormolekülen möglich.
4. Die Monomereinheit in den Polymeren muss sich analytisch genügend genau bestimmen lassen.

Mit den Einschränkungen der Nichthomopolymerisierbarkeit der beteiligten Monomeren und dem Verbot der Copolymerisation zwischen elektronisch gleichartigen Monomeren kann ein binäres Copolymerisationssystem zwangsweise nur aus einem Donator- und einem Akzeptormonomeren bestehen (1xD+1xA). Ein ternäres System besteht entweder aus einem Donator und zwei Akzeptoren (1xD+2xA) oder aus zwei Donatoren und einem Akzeptor (2xD+1xA). Zur Auswahl der Monomeren für eine Quaterpolymerisation kommen drei Monomerkombinationen in Frage: 1) ein Donator und drei Akzeptoren (1xD+3xA); 2) drei Donatoren und ein Akzeptor (3xD+1xA); 3) zwei Donatoren und zwei Akzeptoren

($2xD+2xA$). Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus den Donatormonomeren trans-Anethol (ANE), Vinyl-iso-butylether (VIBE), trans-Stilben (Stb) und 2-Chlorethylvinylether (CEVE) sowie den Akzeptormonomeren Maleinsäureanhydrid (MSA), Fumarsäuredinitril (FN) und N-Ethylmaleimid (NEMI) fünf binäre Systeme (ANE/MSA, ANE/FN, ANE/NEMI, VIBE/MSA und VIBE/FN), vier ternäre Systeme (MSA/ANE/VIBE, ANE/MSA/FN, VIBE/MSA/FN und ANE/MSA/NEMI) und drei quaternäre Systeme (MSA/FN/ANE/VIBE, NEMI/ANE/Stb/CEVE und MSA/ANE/Stb/CEVE) gebildet, deren Polymerisationen in verschiedenen Lösungsmitteln wie z.B. Tetrahydrofuran, Chloroform und Acetonitril untersucht wurden. Hierbei lässt sich NEMI mäßig homopolymerisieren.

Während das übliche Copolymerisationsdiagramm für binäre Systeme geeignet ist, kann mit einem Slocombe-Diagramm³⁰⁾ ein ternäres Terpolymerisationssystem gut dargestellt werden. Für Quaterpolymerisationen wurden in dieser Arbeit erstmals übereinander angeordnete Säulediagramme eingesetzt. Mit solchen Diagrammen können auch Polymerisationssysteme aus einer beliebigen Anzahl von Monomeren beschrieben werden.

Das Kreuzwachstum zwischen Donator- und Akzeptormonomeren sowie die Homopolymerisation der aus ihnen gebildeten CT-Komplexe führt zum gleichen Copolymeren aus 50 mol-% Donator- und 50 mol-% Akzeptoreinheiten. Allein durch das Bestimmen der Polymerzusammensetzungen lässt sich deshalb keine Aussage darüber treffen, ob und wie weit die Copolymerisation über freie Monomere oder über Komplexe verläuft. Die Lösung dieses Problems erfordert kinetische Untersuchungen, die in dieser Arbeit mit den binären Systemen VIBE/MSA, VIBE/FN, ANE/MSA und ANE/NEMI sowie den ternären Systemen VIBE/MSA/FN und ANE/MSA/NEMI in Tetrahydrofuran und Chloroform durchgeführt wurden. Dabei wurden die Abhängigkeiten der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von den Monomerkonzentrationen bestimmt und daraus nach dem „Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und CT-Komplexen“²⁹⁾ die Teilgeschwindigkeiten von freien Monomeren und CT-Komplexen voneinander getrennt berechnet. Die kinetische Untersuchung der Systeme ANE/NEMI und ANE/MSA/NEMI erweitert das Modell durch die Homopolymerisierbarkeit des NEMI.

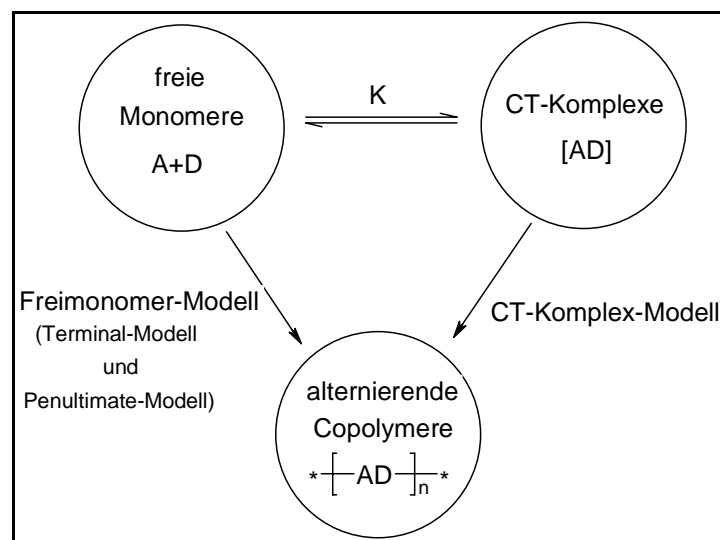
Der Polymerisationsumsatz wurde gravimetrisch oder dilatometrisch ermittelt. Als Voraussetzung der Dilatometrie wurden die spezifischen Volumina der eingesetzten Monomeren und der gebildeten Polymeren in Lösung gemessen. Daraus wurden die Volumenkontraktionskonstanten der Polymerisation ermittelt.

Bei Untersuchungen der Copolymerisation mit Beteiligung von Komplexen spielen die Komplexbildungskonstanten zwischen Donator- und Akzeptormonomeren eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit wurden sie für zahlreiche Monomerpaare mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Da die als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofuran,

Chloroform und Acetonitril in solchen Systemen oft ebenfalls als Donator oder Akzeptor wirken, besitzen sie durch Lösungsmittelleffekte Einfluss auf die Polymerisation. Ihre Komplexbildungsfähigkeit mit den genannten Monomeren wurde durch Bestimmen der Komplexbildungskonstanten in einem unpolaren Lösungsmittel (Tetrachlormethan) charakterisiert.

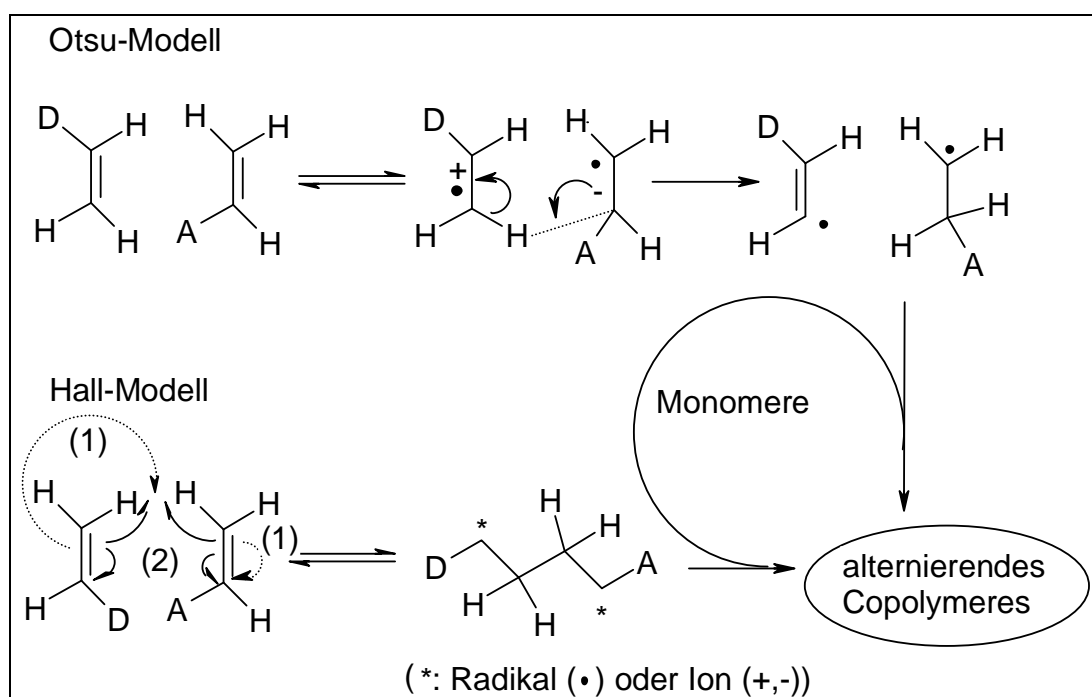
2 Alternierende radikalische Co- und Terpolymerisation

Die Copolymerisation von schwer oder gar nicht homopolymerisierbaren Donator- und Akzeptormonomeren führt zu Copolymeren mit alternierenden Strukturen. Der Mechanismus solcher Reaktionen kann sehr vielfältig sein. Zwei Monomere können z.B. nacheinander abwechselnd an das aktive Kettenende addiert werden oder vor dem Polymerisationsschritt zu einem Comonomerpaar komplexieren. Die Vielfalt der Erscheinungen wurde mit verschiedenen Reaktionsmodellen zu erfassen versucht. Im einfachsten Fall schreibt man den beiden Monomeren verschiedene Reaktivitäten zu und betrachtet die Copolymerisation als simple Reaktion zwischen den freien Monomeren und den Monomereinheiten an den Enden der wachsenden Polymerketten. Dieses Terminal-Modell mit freien Monomeren hat sich bei vielen radikalischen Copolymerisationen sehr bewährt. Hierbei wird den reaktiven Kettenenden keine spezielle Reaktionsfähigkeit zugeschrieben. Dieses Modell kann durch Einbeziehen der Einflüsse der vorletzten Monomereinheit der wachsenden Kette zum Penultimate-Modell³¹⁾ erweitert werden. In diesem Fall ist die Reaktionsfähigkeit des Kettenendes von der vorletzten Einheit abhängig. Für die Bildung alternierender Copolymerer können aber auch spezielle Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen wachsenden Makroradikalen der Sorte A und anzulagernden Monomermolekülen der Sorte B angenommen werden. Das sogenannte Charge-Transfer-Komplex-Modell sieht vor, dass das Wachstum zwischen einem CT-Komplex der beiden Monomeren und dem aktiven radikalischen Kettenende stattfindet (Schema 2.1):



Schema 2.1. Freimonomer-Modell und CT-Komplex-Modell für die alternierende Copolymerisation von Akzeptor(A)- und Donator(D)monomeren

Die Copolymerisation zwischen Akzeptor und Donatormonomeren kann sowohl radikalisch initiiert werden als auch spontan stattfinden. Für die spontane Polymerisation wurden zwei Modelle aufgestellt (Schema 2.2): 1) Nach Otsu et al.³²⁾ wird aus dem CT-Komplex durch H-Übertragung vom Donator auf den Akzeptor ein Vinyl- und ein Alkylradikal gebildet, die ein weiteres Kettenwachstum bewirken. Solche radikalische Zwischenstufen wurden von Otsu et al. mittels ESR durch Spin-Trapping nachgewiesen. 2) Nach Hall¹⁹⁾ wird zwischen den Akzeptor- und Donatormonomeren zuerst durch Bindungsbildung ein Tetramethylen gebildet, das entweder als Diradikal oder als Zwitterion existieren kann. Dieses Tetramethylen kann eine radikalische Copolymerisation oder eine ionische Homopolymerisation initiieren.



Schema 2.2. Initiationsmodelle der spontanen Copolymerisation zwischen Donator- und Akzeptormonomeren

Solche Modelle für alternierende Copolymerisationen wurden hauptsächlich für binäre Systeme aufgestellt^{14,33)}, lassen sich aber leicht auf ternäre und multinäre Systeme erweitern.

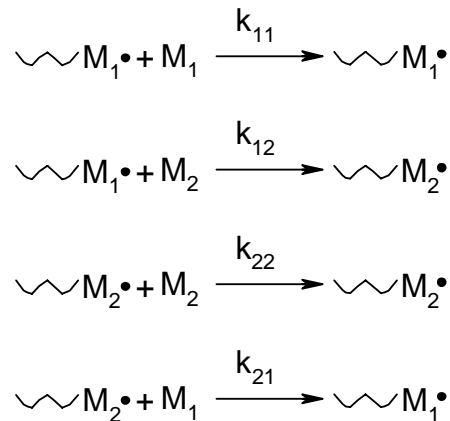
2.1 Terminal-Modell mit freien Monomeren

Das Terminal-Modell ist seit langem das bekannteste Modell für radikalische Copolymerisationen, das von Mayo und Lewis³⁴⁾, Alfrey und Goldfinger³⁵⁾ sowie Wall³⁶⁾ unabhängig voneinander erstellt wurde. Das Terminal-Modell beschreibt die Kinetik der Co- und Terpolymerisationen unter folgenden Voraussetzungen:

1. Die Reaktionsfähigkeit der aktiven Spezies hängt nur vom Kettenende, also vom letzten angelagerten Monomerbaustein ab.
2. Die Reaktionsfähigkeit der aktiven Spezies ist von der Kettenlänge unabhängig.
3. Alle Wachstumsschritte verlaufen irreversibel.
4. Der Polymerisationsgrad ist so groß, dass der Start- und der Abbruchschritt keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Copolymeren haben.
5. Die Polymerisation verläuft in quasistationärem Zustand. Die Konzentrationen der verschiedenen Radikale sind also konstant.

2.1.1 Binäre Copolymerisation

Geht man von einer binären Copolymerisation zwischen zwei homopolymerisierbaren Monomeren aus, sind vier Wachstumsschritte möglich:



Unter den Voraussetzungen für das Terminal-Modell wurde die Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.1) abgeleitet³⁴⁾:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad \text{Gl. 2.1}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Hier sind r_1 und r_2 die Copolymerisationsparameter der beiden Comonomeren M_1 und M_2 . Durch das Einführen der Molenbrüche des Monomeren M_2 im Monomeransatz (x_2) und der im Copolymeren (y_2) kann die Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.1) in Gl. 2.2 umgeformt werden.

$$y_2 = \frac{(r_2 - 1)x_2^2 + x_2}{(r_1 + r_2 - 2)x_2^2 + (2 - 2r_1)x_2 + r_1} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die differentielle Form der Copolymerisationsgleichung gilt jeweils nur für den Zeitpunkt der Polymerisation, an dem die Monomerkonzentrationen $[M_1]$ und $[M_2]$ sind und das gebildete Polymere jeweils die Menge m_1 von M_1 und m_2 von M_2 enthält. Das ist annähernd der Fall, wenn der Polymerisationsumsatz sehr niedrig bleibt und somit die

Monomerzusammensetzung im Ansatz als konstant angenommen werden kann. Bei hohen Polymerisationsumsätzen ist die integrale Form der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.3) notwendig, die viel komplizierter als die differentielle Form ist¹⁾.

$$\log \frac{[M_2]}{[M_{20}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \log \frac{[M_1][M_{20}]}{[M_{10}][M_2]} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \log \frac{(r_1-1)([M_1]/[M_2])-(r_2-1)}{(r_1-1)([M_{10}]/[M_{20}])-(r_2-1)} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Hier präsentieren $[M_{10}]$ und $[M_{20}]$ die Anfangszusammensetzung der Monpermischung. Im Falle der Copolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren kann ein Kettenwachstum nur zwischen einem Donatorradikal und einem Akzeptormonomeren (oder umgekehrt) stattfinden. Das entstandene Polymere besteht deshalb zwangsweise immer aus 50 mol-% Donator- und 50 mol-% Akzeptormonomereinheiten.

2.1.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Die Bestimmung von Copolymerisationsparametern beruht auf der Copolymerisationsgleichung in differentieller (Gl. 2.1) oder integraler (Gl. 2.3) Form. Die Voraussetzungen für das Terminal-Modell müssen auch hier erfüllt werden. Die üblichen Methoden liefern meistens graphisch die Copolymerisationsparameter mit unterschiedlichen Genauigkeiten und Zuverlässigkeiten, die sich durch das Anpassen an die experimentellen Messpunkte oder durch den 95% Konfidenzbereich beurteilen lassen¹⁾.

2.1.2.1 Regressionsanpassung der Copolymerisationsgleichung

Die direkte Regressionsanpassung der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.2) an die Messpunkte wurde früher als kompliziert und ungenau beurteilt, weil hierzu zahlreiche Versuche durchgeführt werden müssen und geringfügige Änderung der r_1 - und r_2 -Werte keine wesentliche Änderung der Kurve bewirken. Heutzutage werden solche aufwendigen Berechnungen von Computern durchgeführt. Dabei wird auch die Entscheidung des Regressionsendpunkts vom Computerprogramm getroffen. Die Anpassung wird abgeschlossen, wenn die Summe der Abweichungen eine definierte Grenze erreicht.

2.1.2.2 Mayo-Lewis-Methode

Nach Mayo und Lewis³⁴⁾ wird die Copolymerisationsgleichung in einer linearen Form geschrieben (Gl. 2.4):

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right) + \frac{m_2[M_1]^2}{m_1[M_2]^2} r_1 \quad \text{Gl. 2.4}$$

Aus jedem Copolymerisationsversuch lässt sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{m_2[M_1]^2}{m_1[M_2]^2}$ und dem Y-Achsenabschnitt $\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right)$ zeichnen (Abb. 2.1). Der Schnittpunkt bzw. -bereich ergibt die zu bestimmenden Copolymerisationsparameter (r_1, r_2).

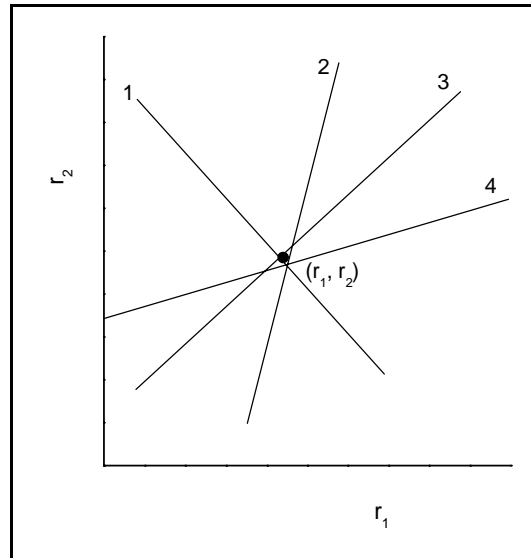


Abb. 2.1. Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Mayo und Lewis (schematisch)

Da die Bestimmung des Schnittpunktes und somit auch die Ermittlung der Copolymerisationsparameter oft mit großem Fehler behaftet ist, wird die Methode nach Mayo und Lewis heute kaum mehr angewendet.

2.1.2.3 Finemann-Ross-Methode

Finemann und Ross³⁷⁾ haben die Copolymerisationsgleichung weiter umformt, so dass sich aus einer Reihe Copolymerisationen nur eine einzige Gerade ergibt (Gl. 2.5).

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = \frac{m_2}{m_1} \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} r_1 - r_2 \quad \text{Gl. 2.5}$$

Das Auftragen von $\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right)$ (y) gegen $\frac{m_2}{m_1} \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2}$ (x) liefert eine Gerade mit r_1 als Steigung und $-r_2$ als Y-Achsenabschnitt (Abb. 2.2).

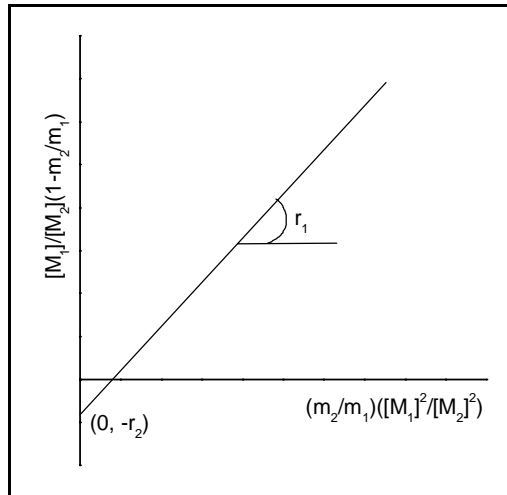


Abb. 2.2. Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Finemann und Ross (schematisch)

2.1.2.4 Kelen-Tüdös-Methode

Beim Auswerten nach Finemann und Ross verteilen sich die Messpunkte nicht gleichmäßig auf der gebildeten Geraden, sondern konzentrieren sich vor allem auf die Anfangsstrecke. Das bedeutet, dass unterschiedliche Gewichtungen der Messpunkte Auswirkungen auf das Auswertungsergebnis haben. Deswegen wird auch diese traditionelle Methode heute kaum mehr benutzt. Ein statt dessen häufig gebrauchtes, grafisch auswertbares lineares Verfahren schlugen Kelen und Tüdös³⁸⁾ vor. Durch Einführen von zwei neuen Parametern $f_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ und $F_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ kann Gl. 2.6 aufgestellt werden:

$$\frac{\rho}{\alpha+R} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{R}{\alpha+R} - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{Gl. 2.6}$$

$$\rho = \frac{F_2(f_2-1)}{f_2}$$

$$R = \frac{F_2^2}{f_2}$$

$$\alpha = \sqrt{R_{\min} R_{\max}}$$

$$\eta = \frac{\rho}{\alpha+R}$$

$$\xi = \frac{R}{\alpha+R}$$

α stellt hier eine unabhängige Konstante größer als null dar.

Gl. 2.6 kann damit folgendermaßen umgeschrieben werden (Gl. 2.7)

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die Variable ξ kann nur Werte im Intervall von 0 bis 1 annehmen. Trägt man η gegen ξ auf, so erhält man näherungsweise eine Gerade (Abb. 2.2). Aus dem Ordinatenabschnitt bei $\xi = 0$ ($-r_2/\alpha$) und $\xi = 1$ (r_1) erhält man mit bekanntem α die beiden Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 . Durch die Wahl von α als geometrischem Mittel des kleinsten (R_{\min}) und des größten (R_{\max}) R-Werts wird eine gleichmäßige Verteilung der experimentellen Daten im Intervall (0,1) erreicht.

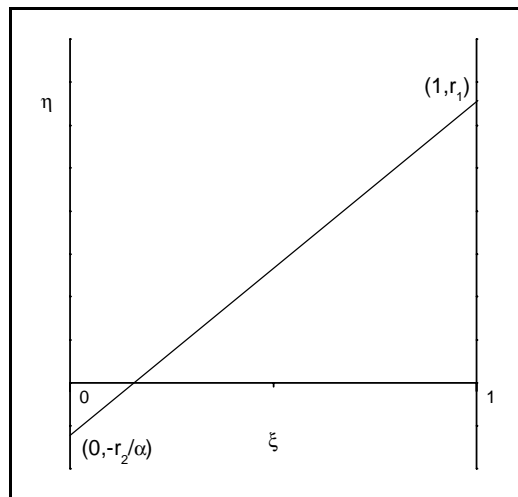


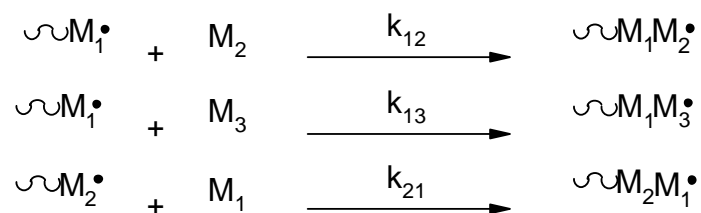
Abb. 2.3. Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen und Tüdös (schematisch)

In der vorliegenden Arbeit werden zum Bestimmen von Copolymerisationsparametern für das Terminal-Modell bei den binären Copolymerisationen und für das CT-Komplex-Modell bei den Terpolymerisationen die direkte Regressionsanpassungsmethode und die Kelen-Tüdös-Methode angewendet.

2.1.3 Terpolymerisation

2.1.3.1 Terpolymerisation von drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren

Im Falle der Terpolymerisation gibt es drei aktive Kettenenden mit den Monomerbausteinen M_1 , M_2 und M_3 . Wenn alle drei Monomere nicht homopolymerisierbar und die Verknüpfungen nur zwischen M_1 und M_2 sowie zwischen M_1 und M_3 möglich sind, bleiben von den gesamten neun Wachstumsschritten nur vier übrig:





Die Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Monomeren verbraucht werden, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken (Gl. 2.8 - Gl. 2.10):

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1] + k_{31}[\sim M_3^\bullet][M_1] \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2] \quad \text{Gl. 2.9}$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{13}[\sim M_1^\bullet][M_3] \quad \text{Gl. 2.10}$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass der Verbrauch der Akzeptormonomeren gleich dem Verbrauch der Donatormonomeren ist. Desgleichen ist der Molenbruch des Akzeptormonomeren m_1 gleich der Summe der Molenbrüche der Donatormonomeren ($m_2 + m_3$) im Terpolymeren (Gl. 2.11 und Gl. 2.12):

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = \left(-\frac{d[M_2]}{dt}\right) + \left(-\frac{d[M_3]}{dt}\right) \quad \text{Gl. 2.11}$$

$$m_1 = m_2 + m_3 \quad \text{Gl. 2.12}$$

Bei Annahme eines quasistationären Zustandes (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip) ist die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration gleich null. Somit lassen sich folgende Geschwindigkeiten gleichsetzen (Gl. 2.13 und Gl. 2.14):

$$k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1] \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$k_{13}[\sim M_1^\bullet][M_3] = k_{31}[\sim M_3^\bullet][M_1] \quad \text{Gl. 2.14}$$

Da alle verbrauchten Monomermoleküle in die wachsende Kette eingebaut werden, ist die Änderung der Monomerkonzentration ein Maß für die Zusammensetzung der gebildeten Terpolymeren. In den meisten Fällen ändert sich jedoch wegen der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten der drei Monomeren die Zusammensetzung des Monomergemischs während der Reaktion ständig. Um eine möglichst einheitliche Zusammensetzung der Polymeren zu erreichen, darf deshalb nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert werden. Für die Terpolymerisation eines nicht homopolymerisierbaren Systems ergeben sich dann die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen (Gl. 2.15 - Gl. 2.17):

$$-\frac{d[M_1]}{dt} / -\frac{d[M_2]}{dt} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + \frac{k_{13}[M_3]}{k_{12}[M_2]} \quad \text{Gl. 2.15}$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} / -\frac{d[M_3]}{dt} = \frac{m_1}{m_3} = 1 + \frac{k_{12} [M_2]}{k_{13} [M_1]} \quad \text{Gl. 2.16}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} / -\frac{d[M_3]}{dt} = \frac{m_2}{m_3} = \frac{k_{12} [M_2]}{k_{13} [M_3]} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Diese Terpolymerisationsgleichungen beschreiben das Einbauverhalten der Monomeren in das Terpolymere als Funktion der Zusammensetzung der Ausgangsmischung. Dabei entspricht k_{12}/k_{13} der relativen Reaktivität, mit der die beiden Donator(Akzeptor)monomeren M_2 und M_3 an ein wachsendes Kettenende mit dem Akzeptor(Donator)radikal $\sim M_1^\bullet$ angelagert werden. Aus dem Verhältnis $\frac{m_2}{m_3}$ der Monomerbausteine M_2 und M_3 im Polymeren und dem Konzentrationsverhältnis $\frac{[M_2]}{[M_3]}$ in der Monomermischung kann die relative Reaktivität $R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$ von M_2 und M_3 gegenüber $\sim M_1^\bullet$ berechnet werden (Gl. 2.18):

$$\frac{m_2}{m_3} = R_{23} \frac{[M_2]}{[M_3]} \quad \text{Gl. 2.18}$$

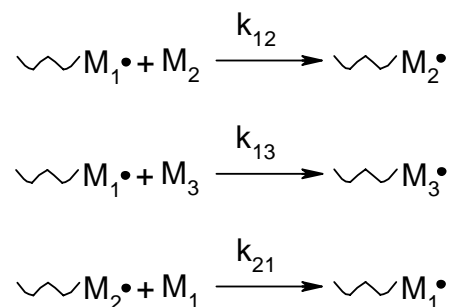
Einsetzen der Molenbrüche $y_2 = \frac{m_2}{m_2+m_3}$ und $x_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]+[M_3]}$ in Gl. 2.18 ergibt Gl. 2.19:

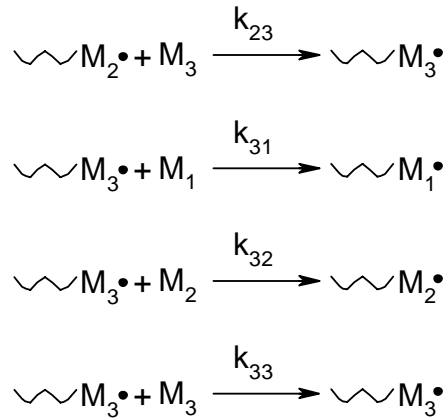
$$y_2 = \frac{R_{23} x_2}{1-x_2+R_{23} x_2} \quad \text{Gl. 2.19}$$

Mit Gl. 2.19 lässt sich für die beiden Donator(Akzeptor)monomeren M_2 und M_3 ein analoges Copolymerisationsdiagramm aufstellen, weil sie zusammen in den Polymeren immer 50 mol-% betragen.

2.1.3.2 Terpolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren

Ist M_3 in einem ternären System aus M_1 , M_2 und M_3 homopolymerisierbar und sind M_1 und M_2 nicht homopolymerisierbar, ist das Kreuzwachstum zwischen allen drei Monomeren möglich. Dabei handelt es sich um sieben Wachstumsschritte:





Für den stationären Zustand gilt (Gl. 2.20 - Gl. 2.22):

$$k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{13}[\sim M_1 \cdot][M_3] = k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] + k_{31}[\sim M_3 \cdot][M_1] \quad \text{Gl. 2.20}$$

$$k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] + k_{23}[\sim M_2 \cdot][M_3] = k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{32}[\sim M_3 \cdot][M_2] \quad \text{Gl. 2.21}$$

$$k_{31}[\sim M_3 \cdot][M_1] + k_{32}[\sim M_3 \cdot][M_2] = k_{13}[\sim M_1 \cdot][M_3] + k_{23}[\sim M_2 \cdot][M_3] \quad \text{Gl. 2.22}$$

Bei genügend hohem Polymerisationsgrad ist der Monomerverbrauch beim Kettenstart vernachlässigbar. In diesem Fall ist für jedes Monomere die Einbaugeschwindigkeit in das Polymere gleich seiner Verbrauchsgeschwindigkeit durch das Kettenwachstum (Gl. 2.23 - Gl. 2.25):

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] + k_{31}[\sim M_3 \cdot][M_1] \quad \text{Gl. 2.23}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{32}[\sim M_3 \cdot][M_2] \quad \text{Gl. 2.24}$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{13}[\sim M_1 \cdot][M_3] + k_{23}[\sim M_2 \cdot][M_3] + k_{33}[\sim M_3 \cdot][M_3] \quad \text{Gl. 2.25}$$

Das Auflösen der Gleichungen ergibt die Terpolymerisationsgleichungen (Gl. 2.26, Gl. 2.27 und Gl. 2.28) für den Fall von zwei nicht homopolymerisierbaren (M_1 , M_2) und einem homopolymerisierbaren (M_3) Monomeren:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\left\{ \frac{R_1}{r_{31}}[M_1] + \frac{R_1}{r_{32}}[M_2] + \frac{1}{r_{31}}[M_3] \right\} \{ R_2[M_2] + [M_3] \}}{\left\{ \frac{R_2}{r_{31}}[M_1] + \frac{R_2}{r_{32}}[M_2] + \frac{1}{r_{32}}[M_3] \right\} \{ R_1[M_1] + [M_3] \}} \quad \text{Gl. 2.26}$$

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{[M_1]}{[M_3]} \cdot \frac{\left\{ \frac{R_1}{r_{31}}[M_1] + \frac{R_1}{r_{32}}[M_2] + \frac{1}{r_{31}}[M_3] \right\} \{ R_2[M_2] + [M_3] \}}{\left\{ \frac{1}{r_{31}}[M_1] + \frac{1}{r_{32}}[M_2] + [M_3] \right\} \{ R_1[M_1] + R_2[M_2] + [M_3] \}} \quad \text{Gl. 2.27}$$

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{[M_2]}{[M_3]} \cdot \frac{\left\{ \frac{R_2}{r_{31}}[M_1] + \frac{R_2}{r_{32}}[M_2] + \frac{1}{r_{32}}[M_3] \right\} \{ R_1[M_1] + [M_3] \}}{\left\{ \frac{1}{r_{31}}[M_1] + \frac{1}{r_{32}}[M_2] + [M_3] \right\} \{ R_1[M_1] + R_2[M_2] + [M_3] \}} \quad \text{Gl. 2.28}$$

mit

$$R_1 = \frac{k_{21}}{k_{23}}$$

$$R_2 = \frac{k_{12}}{k_{13}}$$

$$r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$$

$$r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$$

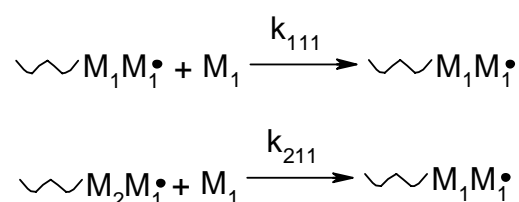
Bei Kenntnis von r_{31} und r_{32} aus Untersuchungen der entsprechenden binären Copolymerisationen lassen sich die Parameter R_1 und R_2 prinzipiell bestimmen. Zum Auflösen von Gleichungen mit zwei unbekannten Variablen sind mindestens zwei Polymerisationsversuche notwendig. R_1 und R_2 beschreiben die relativen Reaktivitäten von zwei Monomeren gegenüber einem gleichen Makroradikal. In dieser Arbeit wurde das System ANE/MSA/NEMI (**Kapitel 8**) als ein solches Beispiel untersucht. Auf die Auswertung nach dem Terminal-Modell wurde aber verzichtet, weil einerseits die Rechenarbeit sehr aufwendig ist und andererseits die aus der binären Copolymerisation ermittelten Copolymerisationsparameter nicht ohne weiteres auf die Terpolymerisation übertragbar sind. Die Polymerzusammensetzungen wurden nur mit dem Slocombe-Diagramm grafisch dargestellt.

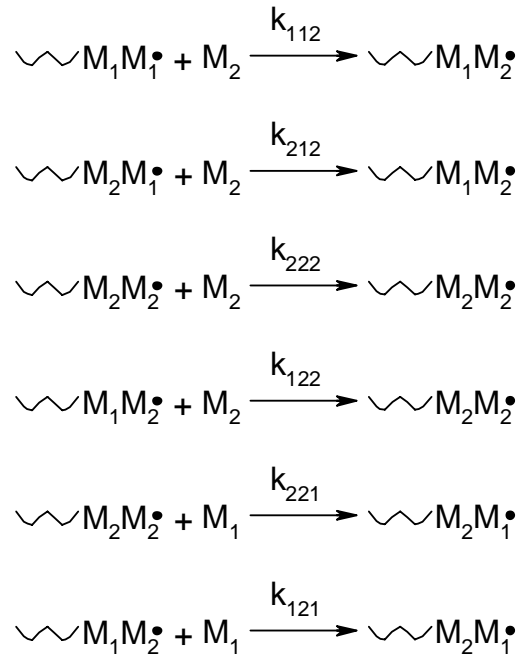
2.2 Penultimate-Modell mit freien Monomeren

Beim Terminal-Modell wird das Kettenwachstum nur von der letzten Einheit des aktiven Kettenendes bestimmt. Das vorletzte Kettenglied kann die Reaktivität des Makroradikals aber auch über elektronische bzw. sterische Effekte beeinflussen. Man spricht dann von einem „Penultimate-Effekt“³⁹⁾. Der Penultimate-Effekt wurde für binäre Systeme intensiv behandelt, aber bei ternären Systemen bisher nur selten untersucht. Wenn ein Comonomeres oder alle Comonomere stark polare Substituenten tragen, zeigt die Co- bzw. Terpolymerisation oft einen deutlichen Penultimate-Effekt¹⁾.

2.2.1 Binäre Copolymerisation

Kurz nach Aufstellung des Terminal-Modells wurde von Merz et al.³⁹⁾ das Penultimate-Modell vorgeschlagen. Bei einer binären Copolymerisation mit Berücksichtigung des Penultimate-Effekts kommen insgesamt acht Wachstumsschritte in Frage:





Die binäre Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.29) für das Penultimate-Modell wurde analog zu der des Terminal-Modells aufgestellt:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{1+r_{21}([M_1]/[M_2])(r_{11}[M_1]/[M_2]+1)/(r_{21}[M_1]/[M_2]+1)}{1+r_{12}([M_2]/[M_1])(r_{22}+[M_1]/[M_2])/(r_{12}+[M_1]/[M_2])} \quad \text{Gl. 2.29}$$

mit

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}, r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}, r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}, r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}$$

Der Zusammenhang zwischen den Copolymerisationsparametern des Terminal-Modells und denen des Penultimate-Modells ist in Gl. 2.30 und Gl. 2.31 gezeigt:

$$r_1 = r_{21} \frac{r_{11}[M_1]/[M_2]+1}{r_{21}[M_1]/[M_2]+1} \quad \text{Gl. 2.30}$$

$$r_2 = r_{12} \frac{[M_1]/[M_2]+r_{22}}{[M_1]/[M_2]+r_{12}} \quad \text{Gl. 2.31}$$

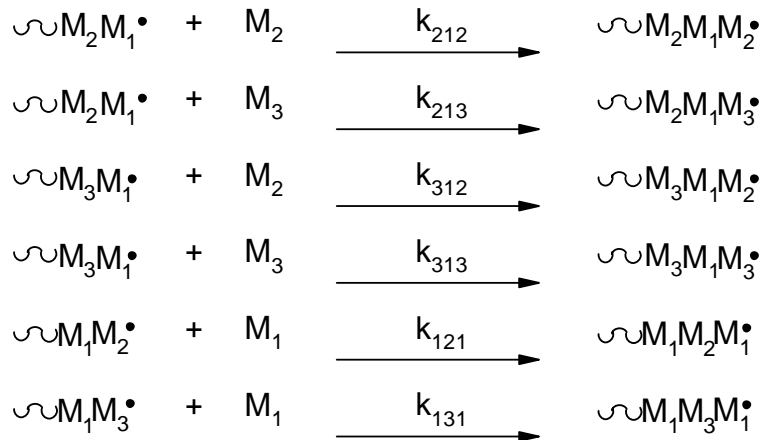
Wenn kein Penultimate-Effekt auftritt ($r_{21} = r_{11}$ und $r_{12} = r_{22}$), wird die Copolymerisationsgleichung des Penultimate-Modells auf die des Terminal-Modells (Gl. 2.1) reduziert.

Im Falle der Copolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren ist das entstandene binäre Copolymere zwingend alternierend aus M_1 und M_2 aufgebaut. Die vorletzte Monomereinheit soll immer eine andere als die letzte Einheit sein. Deshalb muss der Penultimate-Effekt in diesem Fall nicht berücksichtigt werden.

2.2.2 Terpolymerisation

Das Auftreten eines Penultimate-Effekts bei Terpolymerisationen wurde von Ham³¹⁾ theoretisch an einem allgemein formulierten Modell behandelt. Dabei besteht die Möglichkeit, dass neun verschiedene aktive Kettenenden mit drei unterschiedlichen Monomeren reagieren, was zu siebenundzwanzig möglichen Wachstumsreaktionen führt. Mit den

Einschränkungen, dass keine gleichen Monomereinheiten aufeinander folgen und dass auf ein Akzeptor(Donator)monomeres stets ein Donator(Akzeptor)monomeres folgt, bleiben sechs Wachstumsreaktionen übrig:



Der Penultimate-Effekt wird nicht für den Fall mit M_2 und M_3 als Kettenende berücksichtigt, weil vor denen immer M_1 ist. Wie beim Terminal-Modell lässt sich eine Beziehung zwischen den Monomerkonzentrationen und der Zusammensetzung des Terpolymeren für das Penultimate-Modell bei Gültigkeit des Bodensteinschen Stationaritätsprinzips aus den Geschwindigkeitsgleichungen des Monomerverbrauchs ableiten (Gl. 2.32):

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{k_{312} [M_2] \frac{k_{212} [M_2]}{k_{213} [M_3]} + 1}{k_{313} [M_3] \frac{k_{312} [M_2]}{k_{313} [M_3]} + 1} \quad \text{Gl. 2.32}$$

Wird bei der Polymerisation die Reaktivität eines endständigen M_1 -Radikals durch eine Monomereinheit M_2 oder M_3 in der vorletzten Position beeinflusst, so lässt sich das ternäre System mit den zwei relativen Reaktivitätsverhältnissen R_2^p und R_3^p nach folgenden Gleichungen beschreiben:

$$R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}} \quad \text{Gl. 2.33}$$

$$R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}} \quad \text{Gl. 2.34}$$

Das Verhältnis R_2^p / R_3^p wird 1, wenn die Reaktion von der vorletzten Monomereinheit unabhängig ist, also kein Penultimate-Effekt auftritt. Man erhält dann die Gleichung (Gl. 2.18) des Terminal-Modells. Weiterhin liefert das Verhältnis eine quantitative Aussage über die Reaktivitätsunterschiede des Makroradikals $\sim M_1^\bullet$ gegenüber den Monomeren M_2 und M_3 . Das Bestimmen der Werte R_2^p und R_3^p kann bei bekannten Verhältnissen

$[M_2]/[M_3]$ und m_2/m_3 mit Hilfe einer Linearisierungsmethode durch eine direkte Anpassung der Messwerte an Gl. 2.32 erfolgen.

Durch Einführen der Molenbrüche $x_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]+[M_3]}$ und $y_2 = \frac{m_2}{m_2+m_3}$ lässt sich die Terpolymerisationsgleichung des Penultimate-Modells (Gl. 2.32) in Gl. 2.35 umformen:

$$y_2 = \frac{(R_2^p R_3^p - R_3^p) x_2^2 + R_3^p x_2}{(R_2^p R_3^p - 2R_3^p + 1) x_2^2 + (2R_3^p - 2) x_2 + 1} \quad \text{Gl. 2.35}$$

Diese Gleichung kann direkt in Form eines Copolymerisationsdiagramms für die beiden Donator- oder Akzeptormonomeren dargestellt werden.

Der Penultimate-Effekt für die Terpolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren wurde in dieser Arbeit nicht bearbeitet.

2.3 Komplex-Modell

Die Tatsache, dass beim Mischen von Donator- und Akzeptormonomeren oft Farbänderungen auftreten, lässt vermuten, dass bereits vor der Polymerisation zwischen den Monomeren ein Vorgang stattfindet, der durch eine Komplexbildung zwischen Donator und Akzeptor beschrieben werden kann. Die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donators ist relativ klein, so dass die Ladungsübertragung zwischen ihnen bei milden Bedingungen ermöglicht wird. Dabei bildet sich ein stereospezifischer Komplex mit günstiger Überlappung zwischen dem HOMO und dem LUMO⁴⁰⁾.

Die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes lässt sich durch UV/VIS-spektroskopische Messung beim Mischen von zwei Monomeren beobachten⁴¹⁾. Die Komplexbildungskonstante K sinkt mit steigender Temperatur und mit der Polarität des Lösungsmittels¹⁾. Die höchste Komplexkonzentration wird bei äquimolaren Comonomerkonzentrationen und in einem Lösungsmittel erreicht, das keine Wechselwirkung mit den Monomeren hat. Bartlett und Nozaki⁴²⁾ schlugen zum ersten Mal die Beteiligung eines Komplexes am Copolymerisationsprozess vor. Sie haben auch festgestellt, dass solche Copolymerisationen nach radikalischem Mechanismus laufen, weil typische radikalische Inhibitoren die Polymerisationen verhindern können. Folgende Phänomene deuten auf die Beteiligung von Komplexen an der Copolymerisation zwischen Donator- und Akzeptormonomeren:

1. Unter Copolymerisationsbedingungen bildet sich zwischen den Comonomeren ein CT-Komplex.
2. Die Copolymerisationen führen zu alternierenden Copolymeren, unabhängig von den Zusammensetzungen der Monomeransätze.

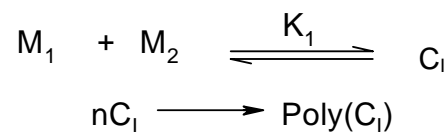
3. Die Copolymerisationsgeschwindigkeit ist oft bei äquimolarem Ansatz am höchsten und steigt mit der Monomerkonzentration schneller als nach erster Ordnung.
4. Der Komplex ist viel reaktiver als die freien Monomeren. (Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Monomeren nicht oder schlecht homopolymerisierbar sein).

Durch Bestimmen der Komplexbildungskonstanten K lässt sich das Verhalten bei der Copolymerisation von Donatoren und Akzeptoren nach Kokubo et al. voraussagen⁹⁾:

1. keine alternierende Copolymerisation ($K < 0,01$).
2. alternierende Copolymerisation im Anwesen von Initiator ($0,01 < K < 0,1$).
3. spontane alternierende Copolymerisation ($K \gg 0,1$).

2.3.1 Binäre Copolymerisation

Im Falle eines binären Systems bildet sich aus den Monomeren M_1 und M_2 ein CT-Komplex C_I , dessen Konzentration durch die Monomerkonzentrationen und die Komplexbildungskonstante K_1 berechnet wird (Gl. 2.36). Hierbei wandelt sich die binäre Copolymerisation von M_1 und M_2 zur Homopolymerisation von C_I um:



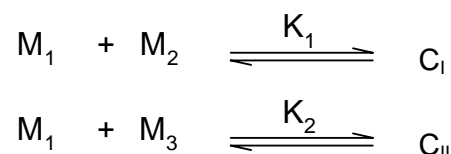
$$[C_I] = [M_1 M_2] = K_1 [M_1] [M_2]$$

Gl. 2.36

Da hier die Monomeren M_1 und M_2 immer als Komplex paarweise ins Copolymere eingebaut werden, besteht das resultierende Polymere nach dem Komplex-Modell selbstverständlich immer aus 50 mol-% M_1 und 50 mol-% M_2 .

2.3.2 Terpolymerisation

In einem ternären System aus einem Donator (M_1) und zwei Akzeptoren (M_2 , M_3) oder aus einem Akzeptor (M_1) und zwei Donatoren (M_2 , M_3) bilden sich zwei CT-Komplexe C_I und C_{II} mit den Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 :

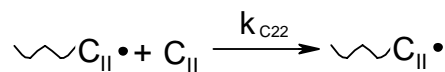
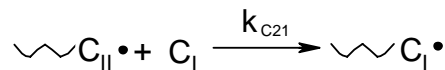
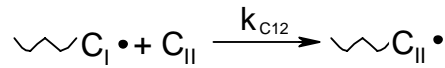
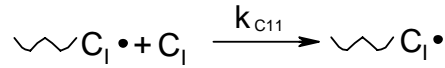


Die Konzentrationen der Komplexe C_I und C_{II} ergeben sich aus den Monomerkonzentrationen und den Komplexbildungskonstanten (Gl. 2.37 und Gl. 2.38):

$$[C_I] = K_1[M_1][M_2] \quad \text{Gl. 2.37}$$

$$[C_{II}] = K_2[M_1][M_3] \quad \text{Gl. 2.38}$$

Es ist nun möglich, die Terpolymerisation von M_1 , M_2 und M_3 als eine Copolymerisation der beiden Komplexe C_I und C_{II} zu betrachten:



Als Folge davon werden die Monomeren M_1/M_2 und M_1/M_3 immer paarweise ins Terpolymere eingebaut, und das Polymere besteht stets aus 50 mol-% M_1 und 50 mol-% M_2+M_3 . Damit lässt sich analog zur radikalischen binären Copolymerisation die Copolymerisationsgleichung Gl. 2.39 für die beiden Komplexe aufstellen. Durch Einsetzen von Gl. 2.37 und Gl. 2.38 in Gl. 2.39 erhält man die Terpolymerisationsgleichung Gl. 2.40. Die darin enthaltenen Parameter R_I und R_{II} setzen sich aus den Copolymerisationsparametern r_I und r_{II} der Komplexe und den Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 zusammen (Gl. 2.41 und Gl. 2.42). Entscheidend ist hierbei die Erfüllung der Voraussetzungen für das Terminal-Modell. Deswegen wird das Komplex-Modell im engeren Sinn auch Terminal-Komplex-Modell¹⁾ genannt. Der Einfachheit halber wurde in dieser Arbeit der Penultimate-Effekt für das Komplex-Modell nicht berücksichtigt.

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{d[C_I]}{d[C_{II}]} = \frac{[C_I]}{[C_{II}]} \left(\frac{r_I[C_I] + [C_{II}]}{[C_I] + r_{II}[C_{II}]} \right) \quad \text{Gl. 2.39}$$

r_I und r_{II} Copolymerisationsparameter der zwei Komplexe C_I und C_{II}

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{[M_2]}{[M_3]} \left(\frac{R_I[M_2] + [M_3]}{[M_2] + R_{II}[M_3]} \right) \quad \text{Gl. 2.40}$$

$$R_I = r_I \frac{K_1}{K_2} \quad \text{Gl. 2.41}$$

$$R_{II} = r_{II} \frac{K_2}{K_1} \quad \text{Gl. 2.42}$$

R_I , R_{II} Copolymerisationsparameter der freien Monomeren
 M_2 und M_3 nach dem Komplex-Modell

Mit bekannten Komplexkonzentrationen $[C_I]$ und $[C_{II}]$ und Terpolymerzusammensetzungen wurden in dieser Arbeit die Copolymerisationsparameter der Komplexe r_I und r_{II} nach

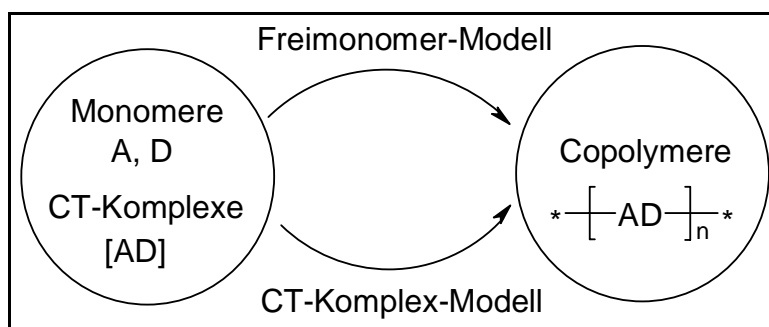
Kelen-Tüdös bestimmt. Über die Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 lassen sich die entsprechenden Copolymerisationsparameter R_1 und R_{II} berechnen.

Durch Einführen der Molenbrüche $x_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]+[M_3]}$ und $y_2 = \frac{m_2}{m_2+m_3}$ wird die Terpolymerisationsgleichung des Komplex-Modells (Gl. 2.40) in Gl. 2.43 umgeformt:

$$y_2 = \frac{(R_{II}-1)x_2^2+x_2}{(R_I+R_{II}-2)x_2^2+(2-2R_I)x_2+R_I} \quad \text{Gl. 2.43}$$

2.4 Das Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und Charge-Transfer-Komplexen

Ausgehend von den Zusammensetzungen der Polymeren können sowohl das Terminal- und das Penultimate-Modell mit freien Monomeren als auch das Komplex-Modell die alternierenden Kettenstrukturen von Copolymeren aus Donatoren und Akzeptoren zufriedenstellend erklären. In einem Polymerisationssystem können jedoch gleichzeitig freie Monomere und CT-Komplexe existieren, die im Prinzip unabhängig voneinander polymerisieren können (Schema 2.3). Weder die Modelle mit freien Monomeren noch das CT-Komplex-Modell ermöglichen eine Aussage über deren Beteiligung am Polymerisationsprozess. Dazu ist das „Modell der Gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und Charge-Transfer-Komplexen“^{29,40,43,44,45,46,47,48)} notwendig.



Schema 2.3. Das Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und Komplexen

Es wurde in der Literatur mit vier verschiedenen Methoden versucht, die Beteiligung der CT-Komplexe zu bestimmen: 1) Eine Möglichkeit⁴¹⁾ beruht auf dem Unterschied zwischen der experimentell bestimmten und der nach Mayo-Lewis berechneten Copolymerzusammensetzung. 2) Eine andere Methode⁴⁹⁾ wertet die Abweichungen der experimentell bestimmten Konfiguration der Copolymeren von der nach Bernoulli und Markov aufgestellten Statistik aus, weil die Polymerisationen der freien Monomeren und die Polymerisation der Komplexe Polymere mit unterschiedlichen cis- und trans-Konfigurationen liefern. 3) Die dritte Methode⁴⁸⁾ erklärt die Beteiligung von Comonomerkomplexen durch den Vergleich zwischen den mittels ^{13}C -NMR bestimmten

und nach Bovey und Markov berechneten Monomersequenzen in den Copolymerkettten.

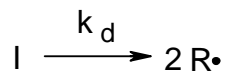
4) Eine einfache Lösung dieses Problems ist die kinetische Untersuchung. Dazu wird die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von den Monomerkonzentrationen ausgewertet und die Beteiligungen von freien Monomeren und Komplexen quantitativ ermittelt²⁹⁾.

2.4.1 Binäre Copolymerisation

2.4.1.1 Binäre Copolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren

Geht man zuerst von einem binären System aus zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren aus, läuft die Copolymerisation folgendermaßen ab:

Radikalbildung:



$$v_i = \frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_d f[I]$$

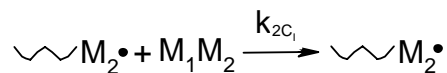
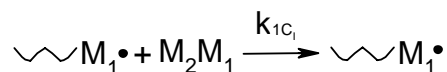
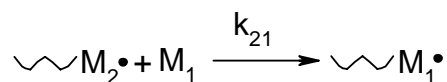
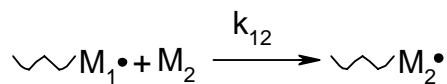
Gl. 2.44

f Radikalausbeutefaktor

k_d Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

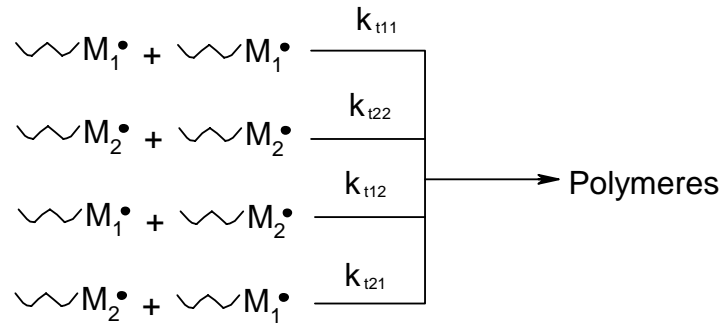
v_i Startgeschwindigkeit

Kettenwachstum:



k_{ij} Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Radikals $\sim M_i\cdot$ mit dem freien Monomeren M_j oder mit dem Komplex j .

Kettenabbruch (nur der bimolekulare Abbruch wird berücksichtigt)



k_{tij} Geschwindigkeitskonstante für den Abbruch zwischen den Radikalen $\sim M_i \cdot$ und $\sim M_j \cdot$, $k_{t12} = k_{t21}$

Wenn das Wachstum quasistationär läuft, bleiben die einzelnen Radikalkonzentrationen und die gesamte Radikalkonzentration konstant:

$$k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] \quad \text{Gl. 2.45}$$

$$[\sim M_2 \cdot] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]} [\sim M_1 \cdot] \quad \text{Gl. 2.46}$$

$$v_i = 2k_d f[I] = k_{t11}[\sim M_1 \cdot]^2 + 2k_{t12}[\sim M_1 \cdot][\sim M_2 \cdot] + k_{t22}[\sim M_2 \cdot]^2 \quad \text{Gl. 2.47}$$

Gl. 2.46 wird in Gl. 2.47 eingesetzt:

$$v_i = k_{t11}[\sim M_1 \cdot]^2 + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]} [\sim M_1 \cdot]^2 + k_{t22} \left(\frac{k_{12}}{k_{21}}\right)^2 \left(\frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^2 [\sim M_1 \cdot]^2 \quad \text{Gl. 2.48}$$

Auflösen nach $[\sim M_1 \cdot]$ ergibt:

$$[\sim M_1 \cdot] = \frac{v_i^{0,5}}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]} + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}})^2 (\frac{[M_2]}{[M_1]})^2)^{0,5}} \quad \text{Gl. 2.49}$$

Mit Gl. 2.49 kann man die Radikalkonzentration $[\sim M_1 \cdot]$ durch bekannte oder konstante Größen ersetzen. Dies wird zum Bestimmen der Reaktionsgeschwindigkeit v_f in Gl. 2.52 gebraucht.

Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{br} :

$$v_{br} = -\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] + 2(k_{1C_1}[\sim M_1 \cdot][M_2 M_1] + k_{2C_1}[\sim M_2 \cdot][M_1 M_2]) \quad \text{Gl. 2.50}$$

Die Konzentration des Komplexes berechnet sich nach Gl. 2.36. Dabei dürfen für $[M_1]$ und $[M_2]$ die Ausgangskonzentrationen angenommen werden, da die Komplexbildungskonstante der CT-Komplexe sehr klein ist.

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit kann als Summe von zwei Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren v_f und des CT-Komplexes v_{CT} aufgefasst werden Gl. 2.51:

$$v_{br} = v_f + v_{CT} \quad \text{Gl. 2.51}$$

$$v_f = k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] \quad \text{Gl. 2.52}$$

$$v_{CT} = 2(k_{1C_I}[\sim M_1 \cdot][M_2 M_1] + k_{2C_I}[\sim M_2 \cdot][M_1 M_2]) \quad \text{Gl. 2.53}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 2.45, Gl. 2.46 und Gl. 2.36 folgt für das Verhältnis von v_{CT} zu v_f :

$$\frac{v_{CT}}{v_f} = K_1 \frac{k_{1C_I}}{k_{12}} [M_1] + K_1 \frac{k_{2C_I}}{k_{21}} [M_2] = K_1 \left(\frac{k_{1C_I}}{k_{12}} + \frac{k_{2C_I}}{k_{21}} X \right) [M_1] \quad \text{Gl. 2.54}$$

$$\text{mit } X = \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad \text{Gl. 2.55}$$

Die Teilgeschwindigkeiten v_f und v_{CT} lassen sich aus Gl. 2.46, Gl. 2.49, Gl. 2.52, Gl. 2.54 und Gl. 2.55 berechnen:

$$v_f = \frac{2k_{12}v_i^{0,5}X}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} X + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}} X)^2)^{0,5}} [M_1] \quad \text{Gl. 2.56}$$

$$v_{CT} = K_1 \left(\frac{k_{1C_I}}{k_{12}} + \frac{k_{2C_I}}{k_{21}} X \right) \frac{2k_{12}v_i^{0,5}X}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} X + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}} X)^2)^{0,5}} [M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.57}$$

Solange die Startgeschwindigkeit v_i und das Monomerkonzentrationsverhältnis X konstant bleiben, lassen sich in Gl. 2.56 und Gl. 2.57 zwei konstante Werte $A(X)$ und $F(X)$ einführen:

$$A(X) = \frac{2k_{12}v_i^{0,5}X}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} X + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}} X)^2)^{0,5}} \quad \text{Gl. 2.58}$$

$$F(X) = K_1 \left(\frac{k_{1C_I}}{k_{12}} + \frac{k_{2C_I}}{k_{21}} X \right) \quad \text{Gl. 2.59}$$

Damit lassen sich Gl. 2.56 und Gl. 2.57 vereinfachen und Gl. 2.62 erstellen:

$$v_f = A(X)[M_1] \quad \text{Gl. 2.60}$$

$$v_{CT} = A(X)F(X)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.61}$$

$$v_{br} = A(X)[M_1] + A(X)F(X)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.62}$$

Eine leichter auswertbare Funktion erhält man nach Division von Gl. 2.62 durch $[M_1]$:

$$\frac{v_{br}}{[M_1]} = A(X) + A(X)F(X)[M_1] \quad \text{Gl. 2.63}$$

Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung läuft auf die Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration $[M_1]$ hinaus, wobei das Verhältnis X und die Startgeschwindigkeit v_i (Initiatorkonzentration) konstant bleiben

müssen. Trägt man $\frac{v_{br}}{[M_1]}$ gegen $[M_1]$ auf, so erhält man eine Gerade mit dem Y-Achsenabschnitt $A(X)$ und der Steigung $A(X)F(X)$. Bei Kenntnis von $A(X)$ und $F(X)$ kann man v_f und v_{CT} voneinander getrennt berechnen und damit deren Beteiligung an der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen.

Das Reaktivitätsverhältnis von CT-Komplexen und freien Monomeren bei der Anlagerung an die wachsende Polymerkette erhält man durch Auftragen von $F(X)$ gegen X (Gl. 2.59).

Die erhaltene Gerade besitzt die Steigung $K_1 \frac{k_{2C_I}}{k_{21}}$ und den Y-Achsenabschnitt $K_1 \frac{k_{1C_I}}{k_{12}}$.

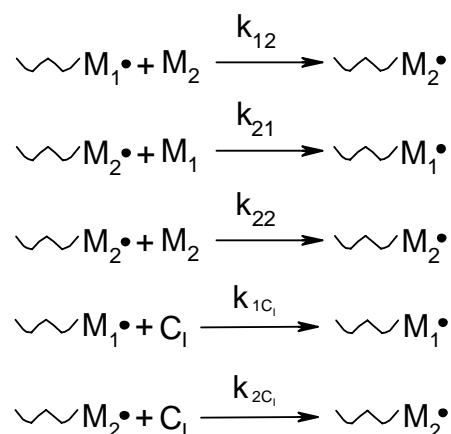
Ist die Komplexbildungskonstante K_1 spektroskopisch bestimmt worden (**Kapitel 3**),

lassen sich $\frac{k_{2C_I}}{k_{21}}$ und $\frac{k_{1C_I}}{k_{12}}$ ermitteln.

2.4.1.2 Binäre Copolymerisation zwischen einem nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren

Die kinetische Untersuchung nach dem Modell der gleichzeitigen Beteiligung von freien Monomeren und CT-Komplexen für die binäre Copolymerisation zwischen einem homopolymerisierbaren und einem nicht homopolymerisierbaren Monomeren geht nur von dem unterschiedlichen Kettenwachstum aus. Statt vier bei der binären Copolymerisation zwischen zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren gibt es hier fünf Wachstumsschritte. Die Kettenstart- und Kettenabbruchschritte sind die gleichen wie im Falle von zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren.

In einem binären System aus M_1 und M_2 wird M_1 als nicht homopolymerisierbar und M_2 als homopolymerisierbar angenommen. C_1 ist der CT-Komplex aus M_1 and M_2 . Folgende fünf Wachstumsschritte sind erlaubt:



Geht man vom stationären Zustand aus, ist die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals $[\sim M_2 \cdot]$ gleich der Geschwindigkeit seines Verbrauchs:

$$k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1]$$

Gl. 2.64

$$[\sim M_2 \cdot] = \frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]}[\sim M_1 \cdot] \quad \text{Gl. 2.65}$$

Die gesamte Kettenstartgeschwindigkeit ist der gesamten Kettenabbruchgeschwindigkeit gleich:

$$v_i = v_t = k_{t11}[\sim M_1 \cdot]^2 + 2k_{t12}[\sim M_1 \cdot][\sim M_2 \cdot] + k_{t22}[\sim M_2 \cdot]^2 \quad \text{Gl. 2.66}$$

Setzt man Gl. 2.65 in Gl. 2.66 ein und löst man die Gleichung nach $[\sim M_1 \cdot]$ auf, erhält man Gl. 2.67:

$$[\sim M_1 \cdot] = \frac{v_i^{0,5}}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{[M_2]}{[M_1]} \frac{k_{12}}{k_{21}} + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]})^2)^{0,5}} \quad \text{Gl. 2.67}$$

Die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit v_{br} ist die Summe der Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren v_f und der CT-Komplexe v_{CT} . Die analoge Behandlung wie im Falle von zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren ergibt Gl. 2.68 - Gl. 2.72:

$$v_{br} = v_f + v_{CT} \quad \text{Gl. 2.68}$$

$$v_f = A(X)[M_1] \quad \text{Gl. 2.69}$$

$$v_{CT} = A(X)F(X)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.70}$$

$$A(X) = \frac{(2k_{12} + k_{22} \frac{k_{12}}{k_{21}} X) X v_i^{0,5}}{(k_{t11} + 2k_{t12} \frac{k_{12}}{k_{21}} X + k_{t22} (\frac{k_{12}}{k_{21}} X)^2)^{0,5}} \quad \text{Gl. 2.71}$$

$$F(X) = K_1 \left(\frac{2k_{1CI} + 2k_{2CI} \frac{k_{12}}{k_{21}} X}{2k_{12} + k_{22} \frac{k_{12}}{k_{21}} X} \right) \quad \text{Gl. 2.72}$$

Bis auf die Ausdrücke von $A(X)$ und $F(X)$ haben Gl. 2.69 und Gl. 2.70 die gleichen Formen wie Gl. 2.60 und Gl. 2.61. Mit der Einschränkung der Nichthomopolymerisierbarkeit von M_2 ($k_{22} = 0$) nehmen $A(X)$ und $F(X)$ in Gl. 2.71 und Gl. 2.72 die gleiche Form an wie die in Gl. 2.58 und Gl. 2.59.

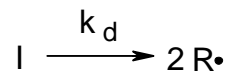
Solange das Monomerkonzentrationsverhältnis $X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$ und die Kettenstartgeschwindigkeit v_i (Initiatorkonzentration) für eine Reihe von binären Copolymerisationen konstant gehalten werden, bleiben $A(X)$ und $F(X)$ ebenso konstant. Durch die Geschwindigkeitsmessung lässt sich auch hier eine Aussage über die Beteiligungen von freien Monomeren und CT-Komplexen am Polymerisationsprozess treffen.

2.4.2 Terpolymerisation

2.4.2.1 Terpolymerisation von drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren

Bei einer Terpolymerisation von drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren lässt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ähnlich wie bei der binären Copolymerisation ableiten:

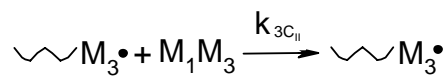
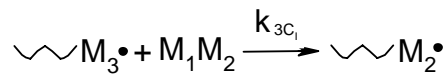
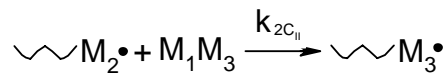
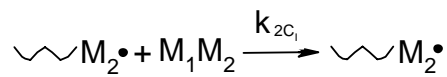
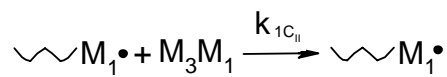
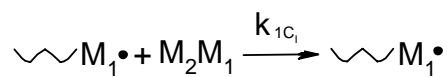
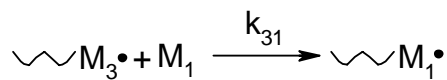
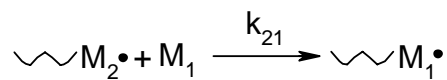
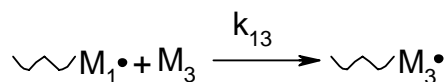
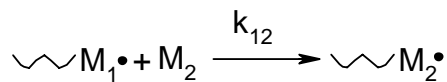
Radikalbildung:



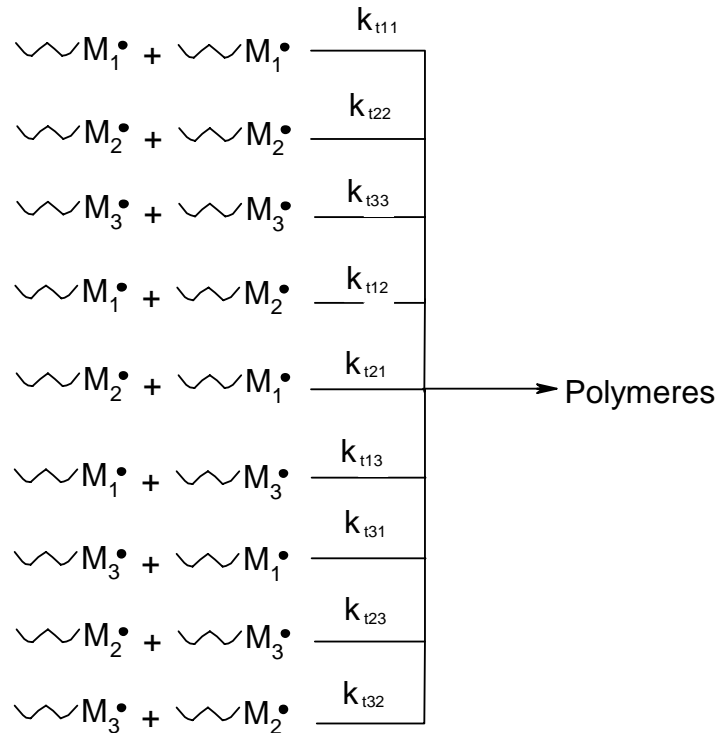
$$v_i = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_d f[I]$$

Gl. 2.73

Kettenwachstum:



Kettenabbruch (nur der bimolekulare Abbruch wird berücksichtigt)



$$k_{t12} = k_{t21}, k_{t13} = k_{t31} \text{ und } k_{t23} = k_{t32}$$

Die Ableitung geht wieder von konstanten Verhältnissen der Donator- und Akzeptormonomerkonzentrationen X_1 , X_2 und der Startgeschwindigkeit v_i (Initiatorkonzentration) aus:

$$X_1 = \frac{[M_2]}{[M_1]}, X_2 = \frac{[M_3]}{[M_1]} \quad \text{Gl. 2.74}$$

Die Teilgeschwindigkeit v_f und v_{CT} lässt sich ähnlich wie bei der binären Copolymerisation berechnen:

$$v_f = \frac{2(k_{12}X_1 + k_{13}X_2)v_i^{0.5}}{(k_{t11} + k_{t22}(\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1)^2 + k_{t33}(\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2)^2 + 2k_{t12}\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1 + 2k_{t13}\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2 + 2k_{t23}\frac{k_{12}k_{13}}{k_{21}k_{31}}X_1X_2)^{0.5}}[M_1] \quad \text{Gl. 2.75}$$

$$v_{CT} = \left(\frac{2(k_{12}X_1 + k_{13}X_2)v_i^{0.5}}{(k_{t11} + k_{t22}(\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1)^2 + k_{t33}(\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2)^2 + 2k_{t12}\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1 + 2k_{t13}\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2 + 2k_{t23}\frac{k_{12}k_{13}}{k_{21}k_{31}}X_1X_2)^{0.5}} \right) * \quad \text{Gl. 2.76}$$

$$\left(\frac{k_{1C_I}K_1X_1 + k_{1C_{II}}K_2X_2 + k_{2C_I}\frac{k_{12}}{k_{21}}K_1X_1^2 + k_{2C_{II}}\frac{k_{12}}{k_{21}}K_2X_1X_2}{k_{12}X_1 + k_{13}X_2} + \frac{k_{3C_I}\frac{k_{13}}{k_{31}}K_1X_1X_2 + k_{3C_{II}}\frac{k_{13}}{k_{31}}K_2X_2^2}{k_{12}X_1 + k_{13}X_2} \right) [M_1]^2$$

Solange die Startgeschwindigkeit v_i und die Monomerkonzentrationsverhältnisse X_1 und X_2 konstant gehalten werden, lassen sich in die Gl. 2.75 und Gl. 2.76 zwei konstante Werte $A(X_1, X_2)$ und $F(X_1, X_2)$ einführen:

$$A(X_1, X_2) = \frac{2(k_{12}X_1 + k_{13}X_2)v_i^{0.5}}{(k_{t11} + k_{t22}(\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1)^2 + k_{t33}(\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2)^2 + 2k_{t12}\frac{k_{12}}{k_{21}}X_1 + 2k_{t13}\frac{k_{13}}{k_{31}}X_2 + 2k_{t23}\frac{k_{12}k_{13}}{k_{21}k_{31}}X_1X_2)^{0.5}} \quad \text{Gl. 2.77}$$

$$F(X_1, X_2) = \frac{k_{1C_I}K_1X_1 + k_{1C_{II}}K_2X_2 + k_{2C_I}\frac{k_{12}}{k_{21}}K_1X_1^2 + k_{2C_{II}}\frac{k_{12}}{k_{21}}K_2X_1X_2}{k_{12}X_1 + k_{13}X_2} + \frac{k_{3C_I}\frac{k_{13}}{k_{31}}K_1X_1X_2 + k_{3C_{II}}\frac{k_{13}}{k_{31}}K_2X_2^2}{k_{12}X_1 + k_{13}X_2} \quad \text{Gl. 2.78}$$

Damit werden Gl. 2.75 und Gl. 2.76 vereinfacht:

$$v_f = A(X_1, X_2)[M_1] \quad \text{Gl. 2.79}$$

$$v_{CT} = A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.80}$$

$$v_{br} = A(X_1, X_2)[M_1] + A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.81}$$

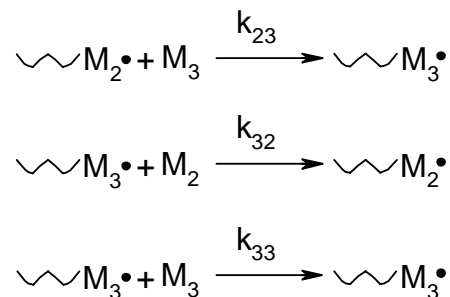
Eine leichter auswertbare Form erhält man nach Division von Gl. 2.81 durch $[M_1]$:

$$\frac{v_{br}}{[M_1]} = A(X_1, X_2) + A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)[M_1] \quad \text{Gl. 2.82}$$

Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung läuft wie bei der binären Copolymerisation auf die Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration $[M_1]$ hinaus, wobei die Konzentrationsverhältnisse $X_1 = [M_2]/[M_1]$, $X_2 = [M_3]/[M_1]$ und die Startgeschwindigkeit v_i konstant bleiben müssen. Eine Erhöhung von $[M_1]$ bedeutet daher auch eine Erhöhung der Monomerkonzentrationen $[M_2]$ und $[M_3]$. Die Initiatorkonzentration wird bei allen Polymerisationsversuchen konstant gehalten. Trägt man $v_{br}/[M_1]$ gegen $[M_1]$ auf, erhält man eine Gerade mit dem Y-Achsenabschnitt von $A(X_1, X_2)$ und der Steigung von $F(X_1, X_2)A(X_1, X_2)$. Bei Kenntnis von $A(X_1, X_2)$ und $F(X_1, X_2)$ kann man v_f und v_{CT} voneinander getrennt berechnen und deren Beteiligungen an der gesamten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen.

2.4.2.2 Terpolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren

Die Terpolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren unterscheidet sich vom Fall dreier nicht homopolymerisierbarer Monomeren nur im Kettenwachstum. Statt zehn sind hier insgesamt dreizehn Wachstumsschritte erlaubt. Die drei neuen Schritte sind die zwei Kreuzwachstumsschritte zwischen M_2 und M_3 sowie das Homowachstum von M_3 :



Geht man wieder von konstanten Monomerkonzentrationsverhältnissen $X_1 = [M_2]/[M_1]$, $X_2 = [M_3]/[M_1]$ und konstanter Kettenstartgeschwindigkeit v_i aus, hat die gesamte Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{br} die gleiche Form wie im Falle von drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren (Gl. 2.83 - Gl. 2.90).

$$v_{br} = v_f + v_{CT} \quad \text{Gl. 2.83}$$

$$v_f = A(X_1, X_2)[M_1] \quad \text{Gl. 2.84}$$

$$v_{CT} = A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)[M_1]^2 \quad \text{Gl. 2.85}$$

$$A(X_1, X_2) = (k_{12}X_1 + k_{13}X_2 + ak_{21} + ak_{23}X_2 + bk_{31} + bk_{32}X_1 + bk_{33}X_2)c \quad \text{Gl. 2.86}$$

$$F(X_1, X_2) = \frac{2(k_{1C_I}K_1X_1 + k_{1C_{II}}K_2X_2 + ak_{2C_I}K_1X_1 + ak_{2C_{II}}K_2X_2 + bk_{3C_I}K_1X_1 + bk_{3C_{II}}K_2X_2)}{k_{12}X_1 + k_{13}X_2 + ak_{21} + ak_{23}X_2 + bk_{31} + bk_{32}X_1 + bk_{33}X_2} \quad \text{Gl. 2.87}$$

$$a = \frac{k_{12}k_{32}X_1 + k_{13}k_{32}X_2 + k_{12}k_{31}}{k_{21}k_{31}\frac{1}{X_1} + k_{23}k_{31}\frac{X_2}{X_1} + k_{21}k_{32}} \quad \text{Gl. 2.88}$$

$$b = \frac{k_{12}k_{23}X_1 + k_{13}k_{23}X_2 + k_{13}k_{21}}{k_{21}k_{31}\frac{1}{X_2} + k_{21}k_{32}\frac{X_1}{X_2} + k_{23}k_{31}} \quad \text{Gl. 2.89}$$

$$c = \left(\frac{v_i}{k_{t11} + a^2k_{t22} + b^2k_{t33} + 2ak_{t12} + 2bk_{t13} + 2abk_{t23}} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 2.90}$$

Sowohl bei der binären Copolymerisation als auch bei der Terpolymerisation ist die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit v_{br} gleich der Summe der beiden Teilgeschwindigkeiten. Der erste Teil v_f entspricht der Geschwindigkeit der freien Monomeren und ist proportional zur Monomerkonzentration. Der andere Teil entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit der gebildeten Komplexe und ist proportional zum Quadrat der Monomerkonzentration.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von den Monomerkonzentrationen bestimmt werden. Solange die Monomerkonzentrationsverhältnisse und die Initiatorkonzentration für eine Reihe von Co- oder Terpolymerisationen konstant bleiben, sind dann auch die Vorfaktoren A und F konstant. Durch Anpassen der Bruttogeschwindigkeitsgleichung an die Messpunkte können die Terme A und F bestimmt werden. Daraus lassen sich die beiden Teilgeschwindigkeiten bei einer gegebenen Monomerkonzentration berechnen, was Aufschluss über die Beteiligung der

Komplexe ($\frac{v_{CT}}{v_{br}}$) und der freien Monomeren ($\frac{v_f}{v_{br}}$) am Polymerisationsprozess gibt.

3 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Beim Mischen zweier Substanzen unterschiedlicher Polaritäten sind oft Farbänderungen zu beobachten, was häufig auf eine Komplexbildung zwischen den beteiligten Verbindungen zurückzuführen ist. Je nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Komplexbildungspartnern unterscheidet man zwischen Elektronenübertragungs- und Ladungsübertragungskomplexen (CT-Komplex).

Zum Bestimmen der Komplexbildungskonstanten wurden verschiedene Methoden entwickelt. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie lässt sich sowohl die Zusammensetzung der Komplexe als auch ihre Bildungskonstante ermitteln. Diese Methode wird häufig zur Untersuchung von starken Komplexen benutzt. Bei relativ schwachen Ladungsübertragungskomplexen wird die UV/VIS-Methode oft dadurch eingeschränkt, dass das Lösungsmittel und der gebildete Komplex in einem ähnlichen Bereich absorbieren. Hanna und Ashbaugh⁵⁰⁾ haben hierfür eine Methode mittels ^1H -NMR-Spektroskopie entwickelt. Durch die Komplexbildung wird die Elektronendichte um die Komplexbildungspartner-Moleküle geändert und dadurch auch die chemische Verschiebung ihrer Protonen (Gl. 3.2 und Gl. 3.3). Zum Auswerten wurden die Protonen an den C=C-Doppelbindungen der Monomeren ausgewählt, weil diese Doppelbindungen das Reaktionszentrum der Polymerisation bilden.

Es wird angenommen, dass sich zwischen A und B ein 1:1-Komplex AB mit einer Komplexbildungskonstante K bildet (Gl. 3.1):



Wenn die chemische Verschiebung eines Protons von einem Akzeptor A im freien Zustand bei δ_{fr} liegt, verschiebt sie sich im Komplexzustand zu δ_{comp} . Die gleichzeitige Existenz von freien und komplexierten Zuständen in bestimmtem Verhältnis ergibt den beobachteten Wert von δ_{obs} (Abb. 3.1):

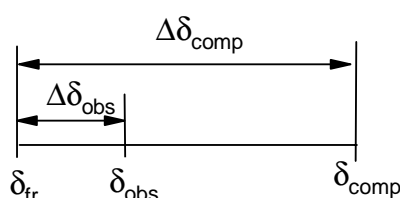


Abb. 3.1. Chemische Verschiebung bei einem Akzeptor in freiem und komplexiertem Zustand

Es gilt:

$$\Delta\delta_{obs} = \delta_{fr} - \delta_{obs} \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$\Delta\delta_{comp} = \delta_{fr} - \delta_{comp} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Nach dem Hebelgesetz ergibt sich δ_{obs} aus $[A]_0$, $[A]$, $[AB]$, δ_{fr} und δ_{comp} :

$$\delta_{obs} = \frac{[A]}{[A]_0} \delta_{fr} + \frac{[AB]}{[A]_0} \delta_{comp} \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$[AB] = \frac{[A]_0 \delta_{obs} - [A] \delta_{fr}}{\delta_{comp}} = \frac{[A]_0 \delta_{obs} - ([A]_0 - [AB]) \delta_{fr}}{\delta_{comp}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

$$[AB] \delta_{comp} = [A]_0 \delta_{obs} - [A]_0 \delta_{fr} + [AB] \delta_{fr} \quad \text{Gl. 3.6}$$

$$[AB] = \frac{[A]_0 \delta_{obs} - [A]_0 \delta_{fr}}{\delta_{comp} - \delta_{fr}} = \frac{-\Delta\delta_{obs}}{-\Delta\delta_{comp}} [A]_0 = \frac{\Delta\delta_{obs}}{\Delta\delta_{comp}} [A]_0 \quad \text{Gl. 3.7}$$

Im Falle $[B]_0 \gg [A]_0$ gilt auch $[B]_0 \gg [AB]$:

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{[AB]}{([A]_0 - [AB])([B]_0 - [AB])} \approx \frac{[AB]}{([A]_0 - [AB])[B]_0} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$K = \frac{\frac{\Delta\delta_{obs}}{\Delta\delta_{comp}} [A]_0}{([A]_0 - \frac{\Delta\delta_{obs}}{\Delta\delta_{comp}} [A]_0)[B]_0} = \frac{\Delta\delta_{obs}}{(\Delta\delta_{comp} - \Delta\delta_{obs})[B]_0} \quad \text{Gl. 3.9}$$

$$\frac{1}{[B]_0} = \frac{K(\Delta\delta_{comp} - \Delta\delta_{obs})}{\Delta\delta_{obs}} = \Delta\delta_{comp} K \frac{1}{\Delta\delta_{obs}} - K \quad \text{Gl. 3.10}$$

Die experimentelle Untersuchung geht von ^1H -NMR-Messungen einer Reihe von Lösungen von Gemischen aus A und B aus. Dabei bleibt die Konzentration $[A]_0$ konstant und die variablen Konzentrationen $[B]_0$ sind mindestens 10 mal höher als $[A]_0$. δ_{obs} kann man in den ^1H -NMR Spektren direkt ablesen. δ_{fr} entspricht δ_{obs} bei $[B]_0 = 0$. δ_{fr} wurde mit der reinen A-Lösung bei der Konzentration $[A]_0$ und ohne Zugabe von B bestimmt oder durch die Extrapolation der Auftragung $\delta_{obs} \sim [B]_0$ auf $[B]_0 = 0$ ermittelt. Aus dem Auftragen von $\frac{1}{[B]_0} \sim \frac{1}{\Delta\delta_{obs}}$ (Gl. 3.10) ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\Delta\delta_{comp} K$ und dem Y-Achsenabschnitt $-K$.

3.1 Komplexbildung zwischen Akzeptor- und Donatormonomeren

Beim Mischen eines Donators und eines Akzeptors ist die Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen des Akzeptors deutlich zu sehen (Abb. 3.2). Steigt beim System MSA/ANE die Konzentration des Donators (ANE), wird die chemische Verschiebung des Protons in Akzeptor (MSA) kleiner (die Elektronendichte am Akzeptor wird höher). Auftragen von $1/[ANE]_0$ gegen den Kehrwert der Änderung der chemischen Verschiebung liefert im Beispiel vom System MSA/ANE in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) die Komplexbildungskonstante von $K = 0,08584$ (Abb. 3.3). In Tab. 3.1 sind alle so bestimmten Komplexbildungskonstanten zwischen Donator- und Akzeptormonomeren in den verwendeten Lösungsmitteln zusammengefasst. Bis auf das System FN/CEVE in CDCl_3 haben alle Monomerpaare die Komplexbildungskonstanten größer als 0,01. Nach

Kokubo et al.⁹⁾ lassen sie sich in den entsprechenden Lösungsmitteln mit oder ohne Initiator alternierend radikalisch copolymerisieren.

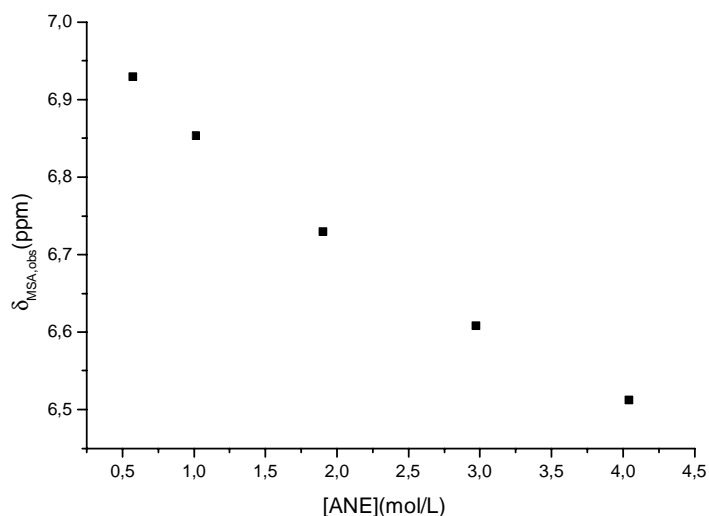


Abb. 3.2. Auftragung der chemischen Verschiebung des MSA-Protons gegen die ANE-Konzentration beim System MSA/ANE in CDCl_3 bei Raumtemperatur

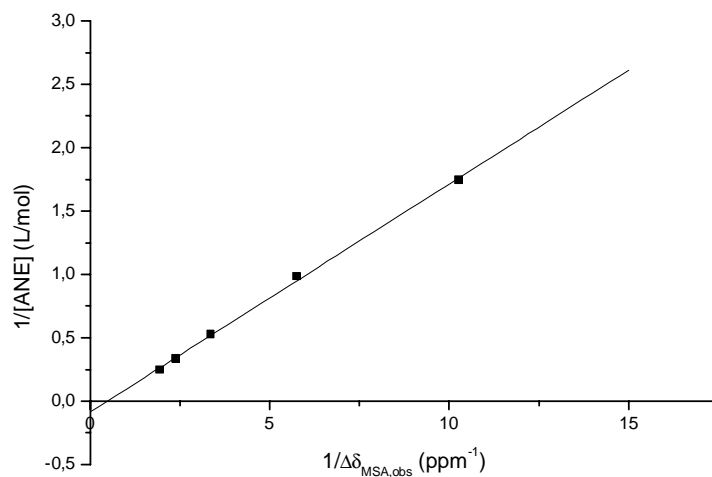


Abb. 3.3. Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Systems MSA/ANE in CDCl_3 bei Raumtemperatur

Tab. 3.1. Komplexbildungskonstante K [L/mol] zwischen Donator- und Akzeptormonomeren in TDF, CDCl_3 und CD_3CN bei Raumtemperatur

	MSA-ANE	MSA-CEVE	FN-ANE	FN-CEVE	NEMI-ANE	MSA-VIBE	FN-VIBE
TDF	0,11572	0,01640	0,19895	0,09374	0,07033	0,09726	0,20239
CDCl_3	0,08584	0,03484	0,08267	0,00936	0,04354	0,06590	0,11640
CD_3CN	0,03405	0,07657	0,01451	0,14235		0,13463	

3.2 Komplexbildung zwischen Monomeren und Lösungsmitteln in Tetrachlormethan

Wegen den Polaritäten fungieren die verwendeten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Chloroform oft als Donatoren oder Akzeptoren. Sie können daher zusammen mit Monomeren anderer Polarität CT-Komplexe bilden. Ihre Komplexbildungskonstanten lassen sich ähnlich wie bei Donator-/Akzeptormonomeren bestimmen. Dazu wurden deuterierte Tetrahydrofuran, Chloroform und Acetonitril verwendet und wurde das unpolare Lösungsmittel CCl_4 als Verdünnungsmittel ausgewählt. Es zeigt sich, dass die drei untersuchten Lösungsmittel TDF, CDCl_3 und CD_3CN zur Abnahme der Elektronendichte sowohl an Donatormonomeren wie ANE als auch an Akzeptormonomeren wie MSA beitragen. Als Folge hiervon besitzen die Monomeren größere chemische Verschiebungen in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran, Chloroform und Acetonitril als in reinem CCl_4 . Je mehr Lösungsmittel zugesetzt wurde, desto deutlicher ist der Verschiebungseffekt (Abb. 3.4).

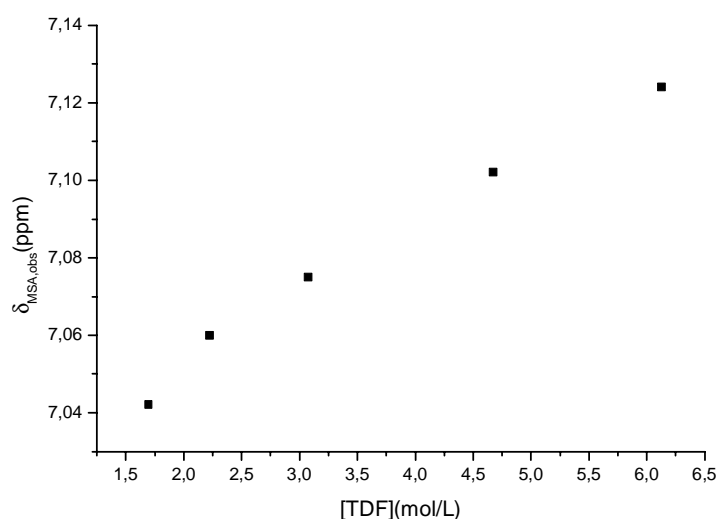


Abb. 3.4. Chemische Verschiebung des MSA-Protons im System MSA/TDF in CCl_4 in Abhängigkeit von der TDF-Konzentration bei Raumtemperatur

Die Auftragung von $\frac{1}{[\text{LM}]_0}$ gegen $\frac{1}{\Delta\delta_{\text{MSA,obs}}}$ zum Bestimmen der Komplexbildungskonstanten von MSA mit dem Lösungsmittel (Abb. 3.5) unterscheidet sich deutlich von der Komplexbildung der Monomerpaare (Abb. 3.3). Die in Tab. 3.2 aufgelisteten Komplexbildungskonstanten haben alle Werte größer als Null. Damit wird die Komplexbildung zwischen Monomeren und Lösungsmitteln bestätigt. Eine solche Komplexbildung könnte auch das Polymerisationsverhalten beeinflussen. Da aber die Wechselwirkungen zwischen Monomeren und Lösungsmitteln, zwischen Polymeren und Lösungsmitteln sowie zwischen den beteiligten Monomeren voneinander abhängig sind,

wäre eine Auswertung eines ternären Systems unter Berücksichtigung von allen genannten Effekten sehr kompliziert und so gut wie nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wird über den Lösungsmittelleffekt daher nur qualitativ diskutiert.

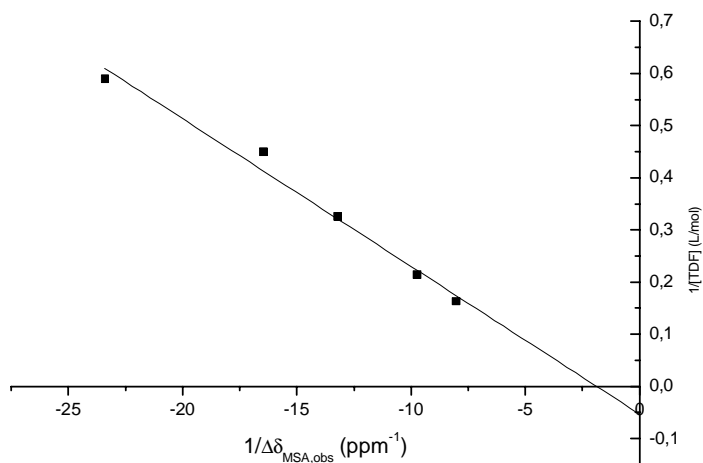


Abb. 3.5. Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Systems MSA/TDF in CCl_4 bei Raumtemperatur

Tab. 3.2. Komplexbildungskonstante K [L/mol] zwischen Monomeren und Lösungsmitteln in CCl_4 bei Raumtemperatur

	MSA	FN	VIBE	NEMI	ANE
TDF	0,05265	0,14796	0,03802	0,02345	0,05387
CDCl_3	0,22390	0,12250	0,11940	0,01516	0,08955
CD_3CN	0,05239	0,05631	0,00864	0,05445	0,01165

4 Gravimetrische und dilatometrische Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Um die Beteiligung von freien Monomeren und CT-Komplexen an Copolymerisationen zu ermitteln, ist die Kenntnis der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit notwendig. Zu ihrer Messung sind solche Untersuchungsmethoden geeignet, die die Änderung der Zusammensetzung der Monomermischung während der Polymerisation verfolgen können. Dazu zählen u.a. die FTIR⁵¹⁾-Spektroskopie, ¹H-NMR-Spektroskopie⁵²⁾, Gaschromatographie⁵³⁾, Refraktometrie^{54,55)}, Dilatometrie⁵⁶⁾, Gravimetrie⁵⁷⁾ usw. Die am meisten gebrauchten Methoden zum Verfolgen von Polymerisationen sind Gravimetrie und Dilatometrie.

4.1 Gravimetrie

Die Gravimetrie ist eine traditionelle und einfache Methode zum Bestimmen des Umsatzes einer Polymerisation. Dazu ist es nur notwendig, den Monomeransatz sowie das Gewicht und die Zusammensetzung des resultierenden Polymeren zu kennen. Diese Methode ist allerdings oft durch Verluste am Endprodukt beim Ausfällen und Filtrieren des Polymeren mit Fehlern behaftet. Weil hierbei nur Start- und Endpunkt der Polymerisation berücksichtigt werden, wird damit außerdem nur eine mittlere Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt. Im Bereich von niedrigen Umsätzen kann sie aber hinreichend genau als die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit angesehen werden. Der Umsatz U (Gew.-%) einer Polymerisation wird mit Gl. 4.1 berechnet:

$$U(\text{Gew.} - \%) = \frac{W_{\text{Polymer}}}{\sum m_i} \times 100\% \quad \text{Gl. 4.1}$$

W_{Polymer} Gewicht des entstandenen Polymeren

m_i Ausgangsmasse des Monomeren i im Polymerisationsansatz

4.2 Dilatometrie

Bei einer Polymerisation werden aus zwei Doppelbindungen vier Einfachbindungen gebildet. Der dadurch verursachte Dichteunterschied führt zu einer Volumenkontraktion ($\frac{\Delta V}{V}$) des Systems, die über Gl. 4.2 mit dem Umsatz (U) verknüpft ist:

$$U \cdot K = \frac{\Delta V}{V} \times 100\% \quad \text{Gl. 4.2}$$

U Umsatz [Gew.-%]

K Kontraktionskonstante

ΔV Volumenänderung [mL]

V Ausgangsvolumen des Monomeren [mL]

Die Volumenänderung ΔV ist dilatometrisch bestimmbar, V lässt sich aus dem Monomeransatz über das spezifische Volumen des Monomeren berechnen. Bei bekannter Kontraktionskonstante K lässt sich der Umsatz U kontinuierlich verfolgen. Dies macht die dilatometrische Umsatzbestimmung zu einem der gebräuchlichsten Verfahren der Polymerisationskinetik. Die Ermittlung der Kontraktionskonstante kann durch gravimetrisches Bestimmen des Umsatzes bei bekannter Volumenänderung, durch theoretische Ansätze oder mit Hilfe der Dichte bzw. der spezifischen Volumina von Monomeren und Polymeren erfolgen. Das gravimetrische Verfahren hat den Nachteil, dass man im Falle von Co- und Terpolymerisationen zumindest eine Messreihe von Werten aufnehmen muss, da sich die Konstante K in Abhängigkeit von der Monomer- und Polymerzusammensetzung ändert. Aus diesem Grund entwickelte Wittmer⁵⁸⁾ ein Rechenverfahren, um die Gesamtkontraktionskonstante als Summe der Produkte aus Bindungshäufigkeit und Kontraktionskonstante des zugehörigen Bindungstyps zu beschreiben. Für eine binäre Copolymerisation folgt das aus:

$$K = B_{11}K_{11} + B_{22}K_{22} + B_{12}K_{12} \quad \text{Gl. 4.3}$$

K Gesamtkontraktionskonstante

K_{ij} Kontraktionskonstante für die Bildung des Bindungstyps $\sim M_i - M_j \sim$

B_{ij} Bindungshäufigkeit des Bindungstyps $\sim M_i - M_j \sim$

Dieses Verfahren wurde allerdings bisher nur bei Systemen angewendet, deren Verhalten sich mit dem Terminal-Modell zufriedenstellend beschreiben lässt. Dies trifft auf die hier untersuchten Systeme nicht ganz zu. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Kontraktionskonstanten mit Hilfe der Dichten bzw. spezifischen Volumina berechnet. Es gilt für die Volumenänderung und das Gesamtvolumen im Falle der Homopolymerisation:

$$\Delta V = \Delta m(V_{sp,M} - V_{sp,P}) \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$V = mV_{sp,M} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Δm : Masse des Polymeren [g]

m : Ausgangsmonomermasse [g]

$V_{sp,M} = \frac{1}{\rho_M}$: spez. Volumen des Monomeren [mL/g]

$V_{sp,P} = \frac{1}{\rho_P}$: spez. Volumen des Polymeren [mL/g]

Für $\frac{\Delta V}{V}$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} \cdot \frac{V_{sp,M} - V_{sp,P}}{V_{sp,M}} = U \cdot K \quad \text{Gl. 4.6}$$

Mit $U = \frac{\Delta m}{m}$ ist K aus den spezifischen Volumina des Monomeren und Polymeren bestimmbar:

$$K = \frac{V_{sp,M} - V_{sp,P}}{V_{sp,M}} = 1 - \frac{V_{sp,P}}{V_{sp,M}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Für die binäre Copolymerisation gilt:

$$\Delta V = \Delta m_1 (V_{sp1} - V_{sp,P}) + \Delta m_2 (V_{sp2} - V_{sp,P}) \quad \text{Gl. 4.8}$$

$$\Delta V = \Delta m_1 V_{sp1} + \Delta m_2 V_{sp2} - (\Delta m_1 + \Delta m_2) V_{sp,P} \quad \text{Gl. 4.9}$$

$$\Delta V = (\Delta m_1 + \Delta m_2) (w_1 V_{sp1} + w_2 V_{sp2} - V_{sp,P}) \quad \text{Gl. 4.10}$$

Δm_i Masse der Monomereinheit i im Polymeren [g]

$V_{spi} = \frac{1}{\rho_i}$ spez. Volumen des Monomeren i [mL/g]

$w_i = \frac{\Delta m_i}{\sum \Delta m_i}$ Massenanteil des Monomeren i im Polymeren

$$V = m_1 V_{sp1} + m_2 V_{sp2} \quad \text{Gl. 4.11}$$

$$V = (m_1 + m_2) (W_1 V_{sp1} + W_2 V_{sp2}) \quad \text{Gl. 4.12}$$

m_i Ausgangsmasse des Monomeren i [g]

$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ Massenanteil des Monomeren i in der Monomermischung

Aus Gl. 4.10 und Gl. 4.12 folgt:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{w_1 V_{sp1} + w_2 V_{sp2} - V_{sp,P}}{W_1 V_{sp1} + W_2 V_{sp2}} = U \cdot K \quad \text{Gl. 4.13}$$

Mit $U = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m_1 + m_2}$ lässt sich K berechnen:

$$K = \frac{w_1 V_{sp1} + w_2 V_{sp2} - V_{sp,P}}{W_1 V_{sp1} + W_2 V_{sp2}} \quad \text{Gl. 4.14}$$

Die Kontraktionskonstante bei der Terpolymerisation lässt sich analog zur binären Copolymerisation ableiten:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \cdot \frac{w_1 V_{sp1} + w_2 V_{sp2} + w_3 V_{sp3} - V_{sp,P}}{W_1 V_{sp1} + W_2 V_{sp2} + W_3 V_{sp3}} = U \cdot K \quad \text{Gl. 4.15}$$

$$U = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad \text{Gl. 4.16}$$

$$K = \frac{w_1 V_{sp1} + w_2 V_{sp2} + w_3 V_{sp3} - V_{sp,P}}{W_1 V_{sp1} + W_2 V_{sp2} + W_3 V_{sp3}} \quad \text{Gl. 4.17}$$

Zur dilatometrischen Untersuchungen wurden die Dichten von allen beteiligten Monomeren und gebildeten Polymeren bei der Polymerisationstemperatur (60 °C) bestimmt. Die Polymerisationen fanden in Lösung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln statt. Der Lösungsmittelleffekt auf die Dichte wurde vernachlässigt, da die Messungen im selben Lösungsmittel und bei ähnlichen Monomerkonzentrationen wie bei der Polymerisation durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in *Tab. 4.1* und *Tab. 4.2* zusammengestellt. In *Tab. 4.2* werden die Ansätze mit Ketten aus Großbuchstaben und Zahlen beschrieben. Die ersten zwei oder drei Buchstaben sind die beteiligte Monomere (A = ANE, N = NEMI, M = MSA, V = VIBE, F = FN), die folgenden Zahlen geben die Molverhältnisse an, hinter dem Unterstrich ist die Abkürzung des verwendeten Lösungsmittels genannt und am Ende steht die Versuchsnummer.

Tab. 4.1. Dichten der verwendeten Monomeren bei 60°C in Lösung

Monomeres	Lösungsmittel	Konz.(g/mL)	ρ (g/mL)	V_{sp} (mL/g)
ANE	THF	0,0431	0,9652	1,0361
MSA	THF	0,0323	1,3298	0,7520
NEMI	THF	0,0302	1,1114	0,8997
VIBE	THF	0,0360	0,7390	1,3531
FN	THF	0,0168	1,0085	0,9916
ANE	CHCl ₃	0,0438	0,9684	1,0327
MSA	CHCl ₃	0,0319	1,3524	0,7394
NEMI	CHCl ₃	0,0322	1,1437	0,8744
VIBE	CHCl ₃	0,0427	0,7518	1,3301
FN	CHCl ₃	0,0142	1,0498	0,9525

Tab. 4.2. Bestimmung der Volumenkontraktionskonstanten für die Polymerisationssysteme AMN und VMF bei 60°C in THF und CHCl₃

Ansatz	Lösungsmittel	ρ_{Polymer} (g/mL)	$V_{\text{sp, Polymer}}$ (mL/g)	K
AN46_THF1	THF	1,1103	0,9006	0,0663
AN46_CF1	CHCl ₃	1,2994	0,7696	0,1915
AMN211_THF1	THF	1,1604	0,8618	0,0678
AMN211_CF1	CHCl ₃	1,1634	0,8596	0,0587
VM46_THF1	THF	1,2473	0,8017	0,2556
VM11_CF1	CHCl ₃	1,2472	0,8018	0,2276
FV46_THF1	THF	1,2834	0,7792	0,3312
FV11_CF1	CHCl ₃	0,9374	1,0668	0,0842
VMF211_THF1	THF	1,1504	0,8692	0,1965
VMF211_CF1	CHCl ₃	1,3606	0,7350	0,2983

Temperaturschwankungen, mangelnde Abdichtung des Dilatometers und Verdampfen des Lösungsmittels durch die Kapillare sowie zu kleine Volumenkontraktionskonstanten können große Fehler verursachen. Darüber hinaus darf eine Polymerisation für kinetische Untersuchungen nur zur niedrigen Umsätzen geführt werden (<10%). Die Polymerisation in einem kleinen Dilatometer (12-14 mL Inhalt) liefert deshalb oft zu geringe Polymerproben, um das Polymere weiter zu charakterisieren und zu analysieren. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit nur einige Systeme dilatometrisch untersucht, von den übrigen wurden die Umsätze gravimetrisch ermittelt. Der dilatometrisch bestimmte Umsatz war dabei oft etwas höher als der gravimetrisch bestimmte. Die Ursachen hierfür ergeben sich einerseits aus Verlusten beim Ausfällen und beim Filtrieren des Polymeren, andererseits aus den positiven Fehlern bei der Messung der Volumenänderung bei der Dilatometrie.

Ein Beispiel für die dilatometrische Untersuchung ist das binäre System VM46_THF1 ($\Phi_{\text{VIBE}} = 0,3972$, $\Phi_{\text{MSA}} = 0,6028$), das eine Volumenkontraktionskonstante von $K = 0,2556$ L/mol hat. Geht man von einer gesamten Monomerkonzentration $[M] = 1,6676$ mol/L in einem 12,1829 mL enthaltenden Dilatometer aus, beträgt das gesamte Volumen der Monomeren in der Anfangsmischung 1,9967 mL. Nach 20 min erreichte die Volumenänderung 0,0336 mL (Abb. 4.1). Das entspricht einem Polymerisationsumsatz von 6,58 Gew.-%. Eine solche Volumenkontraktion ließ sich gerade noch mit der in 0,001 mL graduierten Dilatometerkapillare registrieren. Wenn die Monomerkonzentration weiter abnahm, wie im Beispiel VM46_THF4 ($[M] = 0,4104$ mol/L), oder die Kontraktionskonstante noch kleiner ist, wie im Beispiel AN46_THF1 ($K = 0,0663$ L/mol),

zeigt die Volumenkontraktion beim gleichen Umsatz auch entsprechend niedrigere Werte, was nur schwierig bestimmt werden kann. Die oben genannten Faktoren können dann das Messergebnis mit einem großen Fehler beeinflussen.

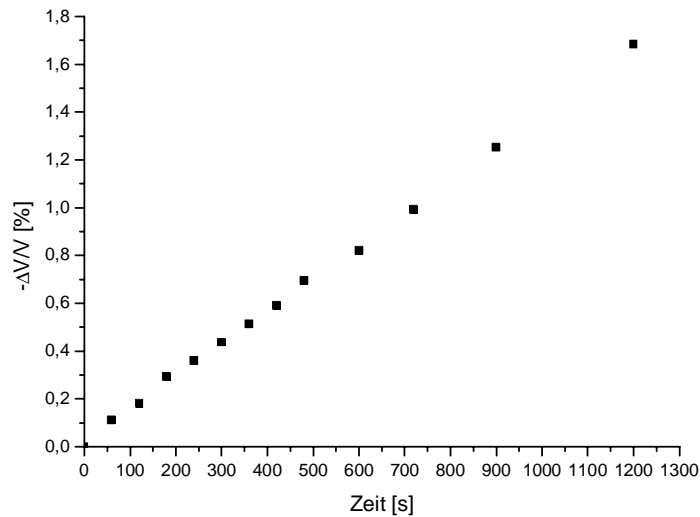


Abb. 4.1. Dilatometrische Untersuchung des Systems VIBE/MSA (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:6) in THF bei 60°C ($[M] = 1,6676 \text{ mol/L}$, $[AIBN] = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Das Auftragen der Volumenkontraktion $-\frac{\Delta V}{V}$ gegen die Polymerisationszeit liefert näherungsweise eine Gerade, was auf eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit hinweist.

Zur Berechnung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit benötigt man statt des Umsatzes in Gew.-% (U) den Umsatz in mol-% (ζ). Bei einer Homopolymerisation haben beide Angaben den gleichen Wert. Für eine binäre Copolymerisation gilt:

$$\zeta = \frac{w_1(1-\mu_1)+\mu_1}{W_1(1-\mu_1)+\mu_1} \cdot U \quad \text{Gl. 4.18}$$

ζ Umsatz in mol-%

$\mu_1 = \frac{G_1}{G_2}$ Verhältnis der Molmassen der Monomeren M_1 und M_2

Für eine Terpolymerisation wird der Umsatz in mol-% (ζ) aus dem in Gew.-% (U) mit Gl. 4.19 berechnet:

$$\zeta = \frac{w_1(1-\mu_2)+w_2(\mu_1-\mu_2)+\mu_2}{W_1(1-\mu_2)+W_2(\mu_1-\mu_2)+\mu_2} \cdot U \quad \text{Gl. 4.19}$$

$w_i = \frac{\Delta m_i}{\sum \Delta m_i}$ Massenanteil des Monomeren i im Polymeren

$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ Massenanteil des Monomeren i in der Monomermischung

$$\mu_1 = \frac{G_1}{G_2} \quad \text{Verhältnis der Molmassen der Monomeren } M_1 \text{ und } M_2$$

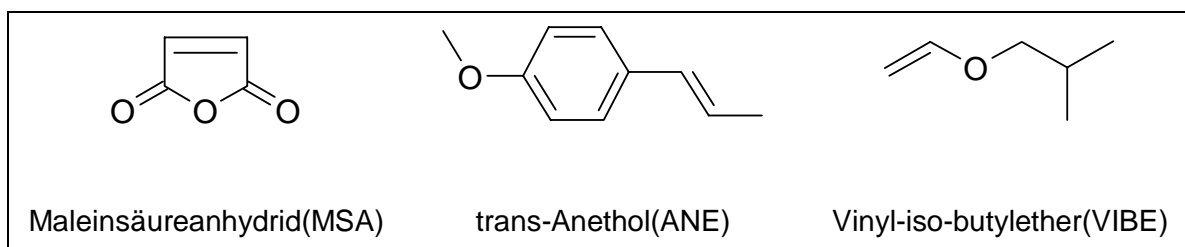
$$\mu_2 = \frac{G_1}{G_3} \quad \text{Verhältnis der Molmassen der Monomeren } M_1 \text{ und } M_3$$

Mit Kenntnis des Umsatzes ζ bei einer bestimmten Polymerisationszeit t lässt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{br} leicht berechnen. Gl. 4.20 gilt für Homo-, Co- und Terpolymerisationen.

$$v_{br} = \frac{[M]\zeta}{t} \quad \text{Gl. 4.20}$$

5 Terpolymerisation von Maleinsäureanhydrid, trans-Anethol und Vinyl-iso-butylether in Acetonitril und Chloroform

Unter der Voraussetzung der Nichthomopolymerisierbarkeit der einzelnen Monomeren und der Nichtcopolymerisierbarkeit zwischen zwei Monomeren von elektronisch ähnlicher Art besteht ein ternäres System zwangsweise entweder aus einem Akzeptor- und zwei Donatormonomeren ($1x_A+2x_D$) oder aus einem Donator- und zwei Akzeptormonomeren ($1x_D+2x_A$). Als Beispiel für ein System aus einem Akzeptor- und zwei Donatormonomeren wurden die Monomeren Maleinsäureanhydrid (MSA, M_1), trans-Anethol (ANE, M_2) und Vinyl-iso-butylether (VIBE, M_3) ausgewählt. Dabei gehört MSA ($e = 2,25^{59}$) zu den starken Akzeptormonomeren, ANE ($e = -1,4^{60}$) und VIBE ($e = -1,77^{59}$) sind dagegen den Donatormonomeren zuzuordnen.



Das System MSA/ANE/VIBE wurde bereits von Braun et al.²⁶⁾ in THF und von Hu⁶¹⁾ in CCl_4 untersucht. Die resultierenden Terpolymeren zeigen alternierende Strukturen zwischen MSA und ANE/VIBE. Das selbe System wurde in dieser Arbeit in Acetonitril (ACN) und Chloroform (CF) untersucht.

Bis auf einige Beispiele der Homopolymerisation bei extremen Bedingungen^{62,63)} wurde MSA meistens für Copolymerisationen^{52,57,64,65,66,67,68)} begrenzt. Mit großer Initiatorkonzentration (AIBN) liefert die „Homopolymerisation“ von MSA ein bräunliches Produkt unter Decarboxylierung⁶³⁾. Die durch Hydrolyse der Copolymeren aus MSA und Olefinen entstandenen Polyelektrolyte Poly(maleinsäure-olefin) können mit verschiedenen Kationen wie $Pt(I)^{69}$, $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ und $Zn(II)^{70}$ Komplexe bilden, die interessante katalytische oder halbleitende Eigenschaften zeigen. Die radikalische Polymerisation von VIBE^{71,72)} und von ANE ist nur bei Copolymerisationen bekannt; über die radikalische Homopolymerisation liegen keine Untersuchungen vor.

5.1 Herstellung der Polymeren

Die Versuche zur radikalischen Homopolymerisation der drei genannten Monomeren führten in unterschiedlichen Lösungsmitteln auch nach langen Polymerisationszeiten nicht zu Polymeren. Versuche zur binären Copolymerisation von ANE und VIBE brachten nach 20 Stunden keinen nennenswerten Umsatz.

Die binären Copolymerisationen von ANE/MSA und VIBE/MSA sowie die ternäre Terpolymerisation von MSA/ANE/VIBE wurden jeweils in Acetonitril und in Chloroform mit AIBN als Initiator durchgeführt. Dazu wurden zuerst 2,5 mol/L Stammlösungen von MSA, ANE und VIBE sowie 0,02 mol/L von AIBN in Messkolben vorgelegt. Die Monomermischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen der einzelnen Monomeren und 1 mL der AIBN-Stammlösung wurden in Schlenkrohren entgast und bei 60°C unter Stickstoff polymerisiert. Sowohl in Chloroform als auch in Acetonitril zeigten die MSA/ANE- und MSA/ANE/VIBE-Monomermischungen eine gelbe Farbe. Dagegen war die MSA/VIBE-Monomermischung farblos. Bei allen Polymerisationen lagen die gesamten Monomerkonzentrationen $[M_1]+[M_2]+[M_3]$ bei ~2,5 mol/L, und die Initiatorkonzentration war 10^{-3} mol/L. Bei niedrigen Umsätzen blieben sowohl die binären Copolymerisationen als auch die Terpolymerisationen homogen. Stieg der Umsatz der Copolymerisation von ANE/MSA über 15%, fing das Copolymere an auszufallen. Das in Diethylether ausgefällte und getrocknete Poly(MSA-ANE) ist in CHCl_3 und THF schwer löslich.

5.2 Charakterisierung der Polymeren

Die Co- und Terpolymeren wurden mittels verschiedenen Methoden charakterisiert und analysiert.

5.2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Messungen wurden in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Unglücklicherweise sind nicht alle Polymere in diesem Lösungsmittel löslich. Mit zunehmendem ANE-Gehalt löst sich das Terpolymere immer schwieriger. Die Spektren der in Chloroform (*Abb. 5.1*) und in Acetonitril (*Abb. 5.2*) hergestellten Polymeren waren kaum unterschiedlich. Die binären Copolymeren MSA/ANE und die Terpolymeren haben ähnliche UV/VIS-Spektren mit drei Absorptionsmaxima jeweils bei 230 nm, 277 nm und 284 nm, die auf den $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergang des aromatischen Systems des Anethols zurückzuführen sind. Dagegen zeigt das binäre Copolymere Poly(MSA-VIBE) im Bereich von 200 nm bis 320 nm keine nennenswerte Absorption. Zur quantitativen Bestimmung des Anethols in den Polymeren wurde das Absorptionsmaximum bei 277 nm ausgewählt, da hier die Absorption eindeutig dem ANE zuzuordnen ist und unabhängig von dem Lösungsmittel und den anderen Komponenten des Polymeren ist.

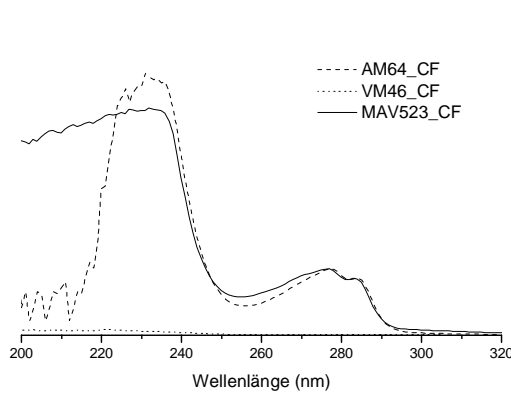


Abb. 5.1. UV/VIS-Spektren der in Chloroform hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE (1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel)

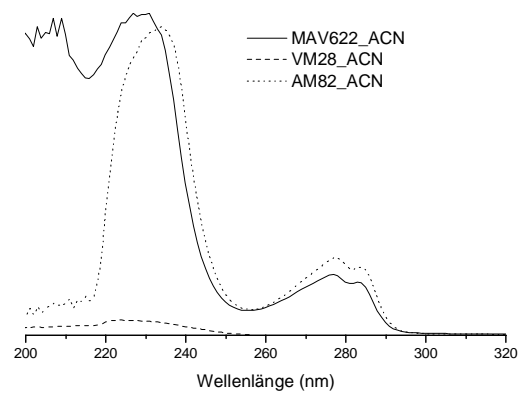


Abb. 5.2. UV/VIS-Spektren der in Acetonitril hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE (1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel)

Zum Kalibrieren der Beziehung zwischen ANE-Gehalt und UV-Absorption bei 277 nm wurde das in Chloroform und in Tetrahydrofuran hergestellte binäre Copolymere Poly(FN-ANE) verwendet (Abb. 5.3), welches in 1,2-Dichlorethan bis zu hohen Konzentrationen löslich ist. Die Zusammensetzung des FA_CF (enthält 32,37 Gew.-% FN) und des FA_THF (enthält 32,59 Gew.-% FN) wurde durch Stickstoff-Mikroanalyse ermittelt. Die Daten sind in Tab. 5.1 zusammengefasst, das Eichdiagramm wird in Abb. 5.4 gezeigt. Der ANE-Gehalt lässt sich durch Gl. 5.1 mit der Absorption bei 277 nm verknüpfen:

$$ANE(g/L) = -0,02098 + 0,10984 \cdot A_{277}$$

Gl. 5.1

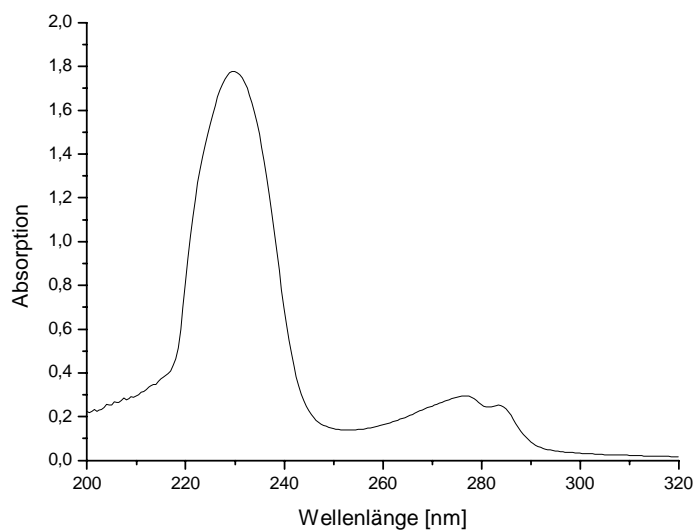


Abb. 5.3. UV/VIS-Spektrum des binären Copolymeren Poly(FN-ANE) in 1,2-Dichlorethan

Tab. 5.1. Kalibrierung zur Bestimmung des ANE-Gehalts in Poly(FN-ANE) mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie in 1,2-Dichlorethan. Die Zahl am Ende des Probenamens gibt die Versuchsnummer an

Probe	Einwaage (g)	V (mL)	[ANE] (g/L)	A_{277}
FA_CF1	0,0007	25,00	0,018936	0,2933
FA_CF2	0,0022	25,00	0,059514	0,6996
FA_CF3	0,0032	25,00	0,086566	1,0108
FA_CF4	0,0067	25,00	0,181248	1,8445
FA_CF5	0,0096	25,00	0,259699	2,4974
FA_CF6	0,0138	25,00	0,373318	2,9660
FA_THF1	0,0008	25,00	0,021542	0,3591
FA_THF2	0,0021	25,00	0,056549	0,7539
FA_THF3	0,0032	25,00	0,086170	1,0348
FA_THF4	0,0056	25,00	0,150797	1,6258
FA_THF5	0,0095	25,00	0,255816	2,5046
FA_THF6	0,0130	25,00	0,350064	2,8105

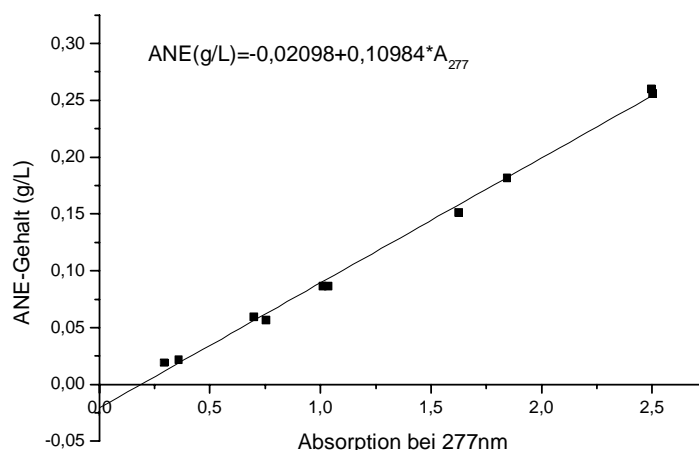


Abb. 5.4. Eichdiagramm zur Bestimmung des ANE-Gehalts in Poly(FN-ANE) mittels UV/VIS-Spektroskopie

Das Diagramm zeigt, dass die Absorption in einem großen Bereich mit ANE-Gehalt linear steigt und die Eichgerade nicht genau durch den Nullpunkt verläuft, was auf den nicht ganz kompensierten Lösungsmittel-Hintergrund zurückgeführt werden kann.

5.2.2 FTIR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie liefert eine einfache und zuverlässige Methode zur qualitativen und manchmal auch zur quantitativen Bestimmung mit Hilfe von verschiedenen funktionellen Gruppen wie der Carbonylgruppe, der C=C-Doppelbindung, dem aromatischen Benzolring oder der C-O-C-Etherbindung. In Abb. 5.5 werden FTIR-Spektren der binären Copolymeren Poly(ANE-MSA) (AM46_CF), Poly(VIBE-MSA) (VM64_ACN) und des Terpolymeren Poly(ANE-MSA-VIBE) (MAV523_CF) als Beispiele gezeigt. Der starke Doppelpeak bei 1780 cm⁻¹ und 1860 cm⁻¹ charakterisiert die Carbonylgruppe (C=O-Valenzschwingung) in Maleinsäureanhydrid. Die Gerüstschwingungen des aromatischen Rings bei 1513 cm⁻¹ und 1610 cm⁻¹ treten nur in den Spektren von Poly(ANE-MSA) und der Terpolymeren auf, die ANE als Monomereinheit enthalten. ANE- und VIBE-Bausteine in den Polymeren lassen sich außerdem durch die Deformationsschwingungen der Methylgruppe bei 1383 cm⁻¹ und 1473 cm⁻¹ erkennen. Die C-O-Valenzschwingung der Etherbindung von VIBE tritt bei 1099 cm⁻¹ auf und die von ANE verschiebt sich auf 1030 cm⁻¹. Man sieht ferner, dass die Grundlinien der Spektren bei 2360 cm⁻¹ nicht ganz glatt sind. Das lässt sich auf die nicht völlig kompensierte Hintergrundabsorption von CO₂ zurückführen. In einigen Fällen wurde ein Teil der MSA-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit zur Carboxygruppe hydrolysiert, so dass eine zusätzliche Absorption bei 3500 cm⁻¹ auftrat.

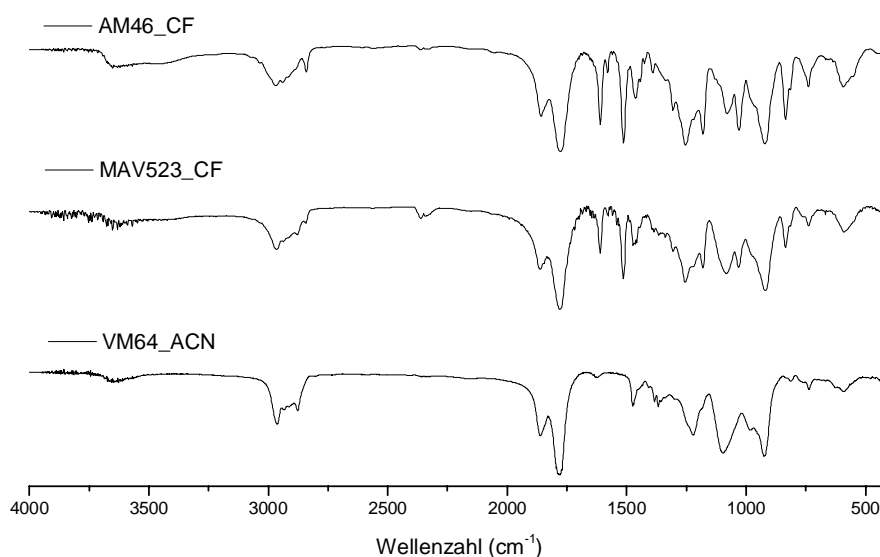


Abb. 5.5. FTIR-Spektren der in Chloroform und Acetonitril erhaltenen Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE (KBr-Pressling)

5.2.3 NMR-Spektroskopie

Abb. 5.6 und Abb. 5.7 zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Polymeren des Systems MSA/ANE/VIBE. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-d_6). In allen Spektren stammen die Signale bei 2,50 ppm und 3,36 ppm von dem nicht vollständig deuterierten Lösungsmittel und Wasserspuren. Die chemische Verschiebung bei 1 ppm in den Spektren von Poly(VIBE-MSA) und der Terpolymeren charakterisieren die Alkylgruppe des VIBE und ANE. Dagegen sind die Signale bei 6,8 ppm und 3,7 ppm auf die aromatischen Protonen und die OCH_3 -Protonen des ANE-Bausteins zurückzuführen. Das in allen Spektren auftretende Signal bei 1,7 ppm stammt von dem AIBN-Rest. In diesem System besitzt jede MSA-Einheit zwei Protonen ($\delta = 3\text{--}4$ ppm), dagegen enthalten ANE und VIBE jeweils 12 Protonen. Aufgrund des großen Unterschieds der Protonenanzahl in den Akzeptor- und Donatormonomeren ist es schwierig, die Polymerzusammensetzung eines solchen Co- oder Terpolymeren ^1H -NMR-spektroskopisch quantitativ genügend genau zu bestimmen. Ein anderer Grund hierfür ist die Verbreiterung und Überlagerung der Signale als Folge des Einbaus der Monomeren in der Polymerkette.

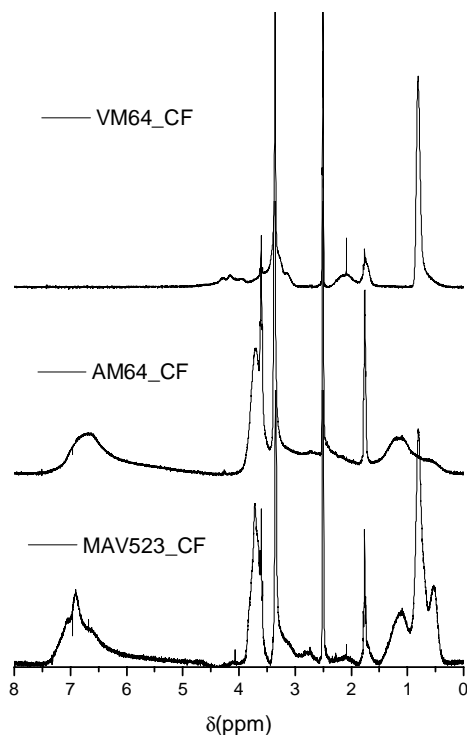


Abb. 5.6. ¹H-NMR-Spektren der in Chloroform erhaltenen Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE in DMSO-d₆

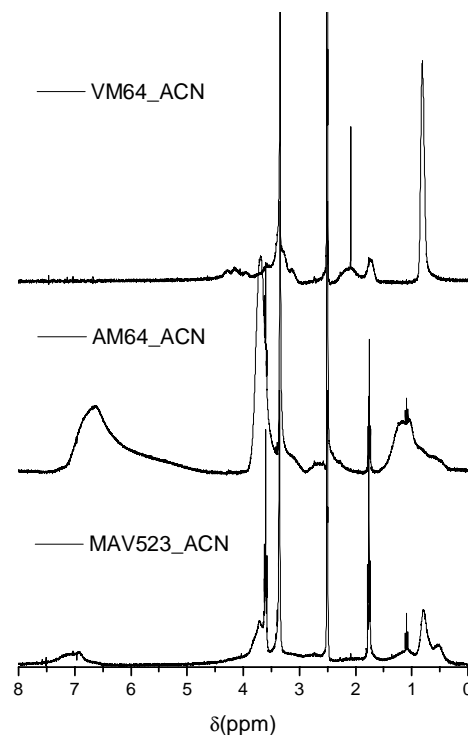


Abb. 5.7. ¹H-NMR-Spektren der in Acetonitril erhaltenen Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE in DMSO-d₆

5.2.4 TGA und DSC

Die TGA-Untersuchungen zeigen, dass alle Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE eine hohe Thermostabilität besitzen. Bis 300°C zeigt das Poly(ANE-MSA) (Abb. 5.8) keinen nennenswerten Gewichtsverlust. Auch Poly(VIBE-MSA) kann Temperatur bis 250 °C aushalten.

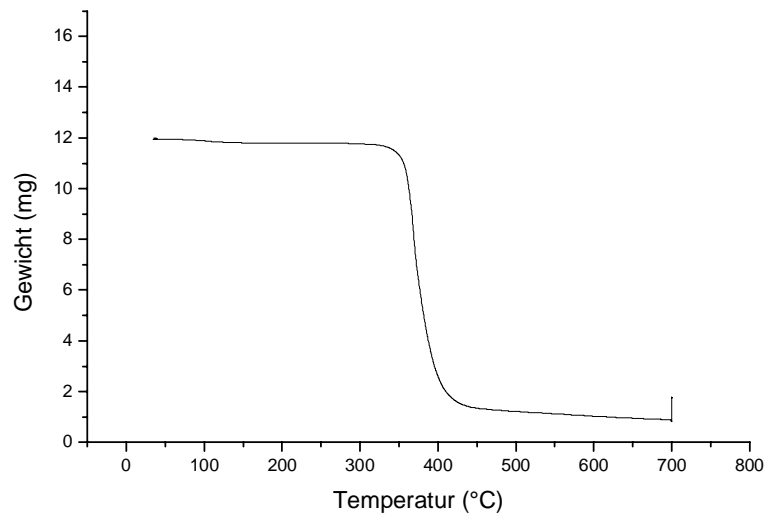


Abb. 5.8. TGA-Untersuchung des in Chloroform erhaltenen Poly(MSA-ANE)

Im Vergleich zu ANE bildet VIBE viel flexiblere Polymerketten. Poly(VIBE-MSA) zeigt daher auch eine niedrigere Glasstemperatur (125°C) als Poly(ANE-MSA) (267°C). Die Glasstemperatur der Terpolymeren liegt erwartungsgemäß dazwischen (von 145°C (MAV541_CF) bis 234°C (MAV514_CF)) und hängt von den Polymerzusammensetzungen ab (Abb. 5.9). Je mehr ANE ein Terpolymeres enthält, desto höher ist seine Glasstemperatur.

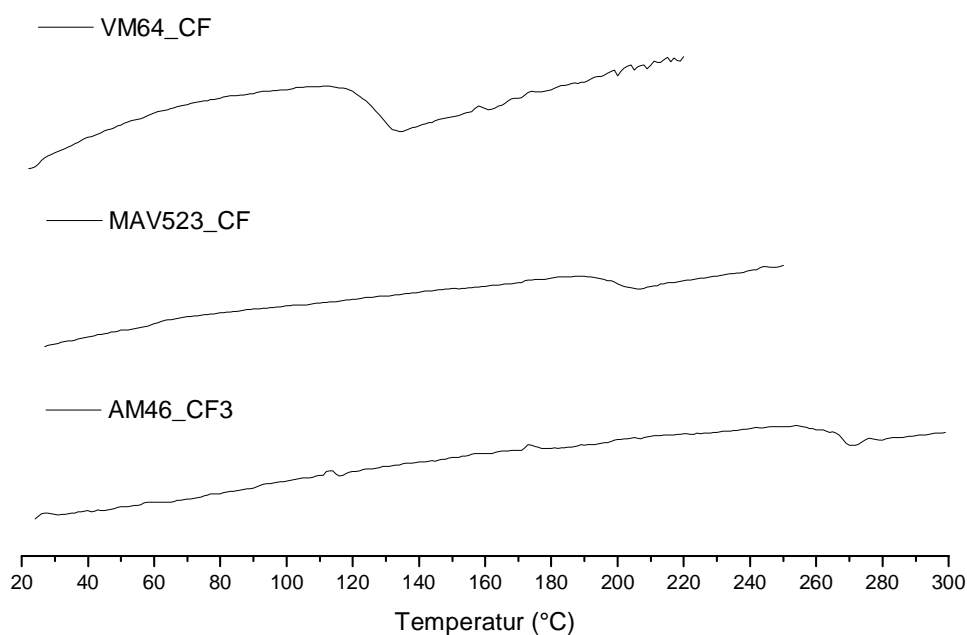


Abb. 5.9. DSC-Untersuchung der in Chloroform hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE

5.2.5 GPC

Die GPC-Messungen mit eng verteiltem Polystyrol als Standard zeigen, dass sowohl die in Chloroform als auch die in Acetonitril erhaltenen Co- und Terpolymeren relativ niedrige Molekulargewichte mit breiten Verteilungen besitzen. Das Proton in Chloroform ist sehr reaktionsfähig, weil das durch dessen Abziehen gebildete Radikal durch die Hyperresonanz mit den drei benachbarten Cl-Atomen sehr stabilisiert ist. Deswegen wirkt Chloroform als ein bekanntes Kettenübertragungsmittel bei radikalischen Polymerisationen⁷³⁾. Acetonitril wurde bisher nur selten als Lösungsmittel für radikalische Polymerisationen verwendet. Seine chemische Struktur und das Polymerisationsergebnis sprechen dafür, dass auch Acetonitril^{74,75,76)} ein gutes Kettenübertragungsmittel ist. Die Methylprotonen in Acetonitril werden ebenfalls durch die Nitrilgruppe aktiviert. In den beiden Fällen lassen sich solche aktivierte Protonen leicht von anderen aktiven Spezies, wie zum Beispiel von einem Radikal abziehen; dabei bilden sich neue aktive Zentren. Alle GPC-Kurven sind übrigens noch mit mehr oder weniger deutlichen Schultern behaftet. Das kann daran liegen, dass die Polymerisationen nicht ganz homogen verliefen. Initiator und Monomere können in verschiedenen Phasen unterschiedlichen Konzentrationen haben, was zu unterschiedlichen Polymerisationsgraden führen kann. Die viel breitere Verteilung des in Chloroform erhaltenen Poly(ANE-MSA) spricht dafür, dass diese Polymerisation schon bei niedrigem Umsatz nicht mehr völlig homogen verläuft. Wegen

der unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Donatormonomeren gegenüber dem gemeinsamen Akzeptor(–MSA)-Radikal besitzen die zu verschiedenen Zeiten gebildeten Terpolymeren Ungleichmäßigkeiten in den chemischen Zusammensetzungen, den Kettensequenzen und Molekulargewichten. Außerdem zeigen ANE und VIBE ganz unterschiedliches Verhalten bei der UV-Detektion bzw. bei der RI-Detektion bei den GPC-Untersuchungen. Dies führt ebenfalls zur Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilungskurven.

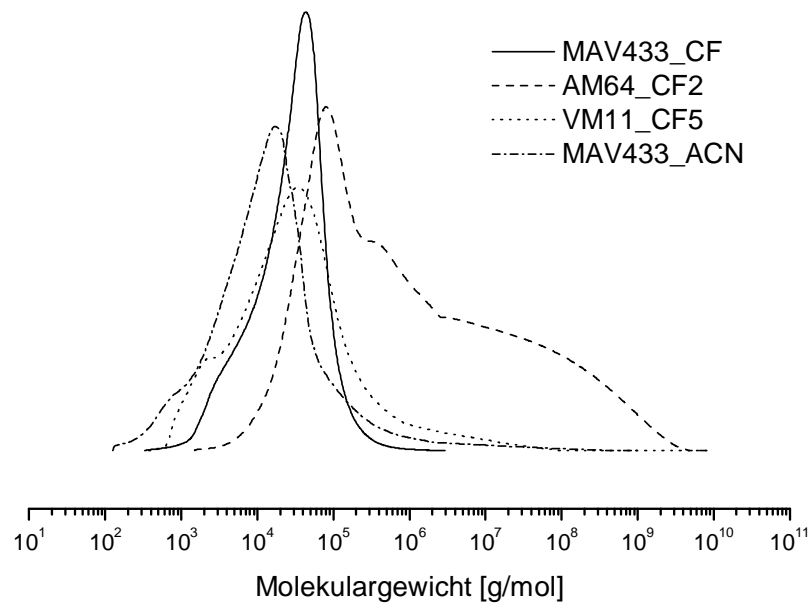


Abb. 5.10. GPC-Untersuchung der in Chloroform und Acetonitril erhaltenen Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE (eng verteiltes Polystyrol als Standard)

5.2.6 Titration

Bei der Hydrolyse von MSA-Polymeren entstehen aus einer MSA-Einheit zwei Carbonsäuregruppen, die durch Titration mit NaOH bestimmt werden können. Um die Hydrolyse zu vervollständigen, wurde die Polymerlösung in THF mit V_{NaOH} (mL) Standard NaOH-Lösung (0,1 mol/L) versetzt. Das überschüssige NaOH wurde mit V_{HCl} (mL) Standard HCl-Lösung (0,1 mol/L) zurücktitriert. Ist die Einwaage des Polymeren W (g), kann der MSA-Gehalt (Gew.-%) im Polymeren mit Gl. 5.2 berechnet werden:

$$MSA(\text{Gew.} - \%) = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \cdot 0,1 \cdot 98,06}{2W} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.2}$$

Eine Voraussetzung für die Titration eines Polymeren ist dessen Löslichkeit in THF. Bei den binären Copolymeren Poly(VIBE-MSA) und den Terpolymeren mit niedrigem ANE-Gehalt ist das der Fall. Poly(ANE-MSA) und die Terpolymeren mit hohem ANE-Gehalt

sind dagegen nur teilweise löslich. In diesem Fall lässt sich der MSA-Gehalt durch Mikroanalyse bestimmen.

5.2.7 Mikroanalyse

Als Ergänzung zur Bestimmung der Polymerzusammensetzungen des Systems MSA/ANE/VIBE wurden Mikroanalysen, besonders für die schwer löslichen Polymeren, durchgeführt. Das ist ohne großen Fehler möglich, da die C- und H-Gehalte in den MSA-, ANE- und VIBE-Monomereinheiten sehr unterschiedlich sind. Zur Berechnung der Zusammensetzung eines binären Polymeren Poly(A-B) dienen Gl. 5.3 und Gl. 5.4. Die Zusammensetzung von Poly(VIBE-MSA) lässt sich durch Titration und/oder Mikroanalyse ermitteln, aber nicht mittels UV/VIS-Spektroskopie, weil dieses Polymere UV/VIS inaktiv ist.

$$B(\text{Gew.} - \%) = \frac{C_E H_A - H_E C_A}{C_B H_A - H_B C_A} * 100\% \quad \text{Gl. 5.3}$$

$$A(\text{Gew.} - \%) = 100 - B(\text{Gew.} - \%)$$

$$\phi_B = \frac{B(\text{Gew.} - \%) / M_B}{B(\text{Gew.} - \%) / M_B + A(\text{Gew.} - \%) / M_A} \quad \text{Gl. 5.4}$$

$$\phi_A = 1 - \phi_B$$

M_A, M_B	Molmassen der Monomeren A und B
C_A, C_B	Kohlenstoff-Gehalte der Monomeren A und B
H_A, H_B	Wasserstoff-Gehalte der Monomeren A und B
C_E, H_E	C, H-Gehalte der Polymeren, durch Mikroanalyse bestimmt
$A(\text{Gew.} - \%), B(\text{Gew.} - \%)$	A, B-Gehalte in den Polymeren (Gew.-%)
ϕ_A, ϕ_B	A, B-Molanteile in den Polymeren

Die Zusammensetzung der Terpolymeren Poly(ANE-MSA-VIBE) lässt sich auch ausschließlich durch die C,H,N-Mikroanalyse ermitteln. Die Polymeren bestehen aus C, H, N (aus dem AIBN-Rest) und O. C, H und N lassen sich direkt bestimmen, und der O-Gehalt in den Polymeren kann aus der Differenz berechnet werden. Bei Kenntnis der C, H und O-Gehalte lässt sich die Zusammensetzung des Polymeren ermitteln (Gl. 5.5 - Gl. 5.10):

$$VIBE(\text{Gew.} - \%) = \frac{(H_{MSA} C_E - C_{MSA} H_E)(H_{ANE} O_{MSA} - O_{ANE} H_{MSA}) - (O_{MSA} H_E - H_{MSA} O_E)(C_{ANE} H_{MSA} - H_{ANE} C_{MSA})}{(H_{MSA} C_{VIBE} - C_{MSA} H_{VIBE})(H_{ANE} O_{MSA} - O_{ANE} H_{MSA}) - (O_{MSA} H_{VIBE} - H_{MSA} O_{VIBE})(C_{ANE} H_{MSA} - H_{ANE} C_{MSA})} \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$ANE(\text{Gew.} - \%) = \frac{H_{MSA} C_E - C_{MSA} H_E - (H_{MSA} C_{VIBE} - C_{MSA} H_{VIBE}) VIBE(\text{Gew.} - \%)}{H_{MSA} C_{ANE} - C_{MSA} H_{ANE}} \quad \text{Gl. 5.6}$$

$$MSA(\text{Gew.} - \%) = \frac{C_E - C_{ANE} ANE(\text{Gew.} - \%) - C_{VIBE} VIBE(\text{Gew.} - \%)}{C_{MSA}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

$$\phi_{MSA} = \frac{MSA(Gew.-%) / M_{MSA}}{MSA(Gew.-%) / M_{MSA} + ANE(Gew.-%) / M_{ANE} + VIBE(Gew.-%) / M_{VIBE}} \quad Gl. 5.8$$

$$\phi_{ANE} = \frac{ANE(Gew.-%) / M_{ANE}}{MSA(Gew.-%) / M_{MSA} + ANE(Gew.-%) / M_{ANE} + VIBE(Gew.-%) / M_{VIBE}} \quad Gl. 5.9$$

$$\phi_{VIBE} = \frac{VIBE(Gew.-%) / M_{VIBE}}{MSA(Gew.-%) / M_{MSA} + ANE(Gew.-%) / M_{ANE} + VIBE(Gew.-%) / M_{VIBE}} \quad Gl. 5.10$$

$M_{MSA}, M_{ANE}, M_{VIBE}$ Molmassen der Monomeren MSA, ANE und VIBE

$C_{MSA}, C_{ANE}, C_{VIBE}$ Kohlenstoff-Gehalte der Monomeren MSA, ANE und VIBE

$H_{MSA}, H_{ANE}, H_{VIBE}$ Wasserstoff-Gehalte der Monomeren MSA, ANE und VIBE

C_E, H_E, N_E, O_E C, H, N und O-Gehalte in den Polymeren, durch Mikroanalyse bestimmt

$O_E = 100 - C_E - N_E - H_E$

$MSA(Gew.-%),$ MSA-, ANE- und VIBE-Gehalte in den Polymeren (Gew.-%)

$ANE(Gew.-%),$

$VIBE(Gew.-%)$

$\phi_{MSA}, \phi_{ANE}, \phi_{VIBE}$ MSA-, ANE- und VIBE-Molanteile in den Polymeren

Es wurde bei zahlreichen Polymeren festgestellt, dass sich die Ergebnisse der Mikroanalyse von den mittels UV/VIS-Titration erhaltenen nur geringfügig unterscheiden. Um die Zuverlässigkeit zu gewährleisten, wurden die Mikroanalysen für jede Probe zweimal durchgeführt. Die C, H und N-Gehalte wurden aus den beiden Ergebnissen gemittelt.

5.3 Binäre Copolymerisation

Aus den Monomeren MSA, ANE und VIBE können zwei binäre Systeme aus je einem Donator- und einem Akzeptormonomeren entstehen: MSA/ANE und MSA/VIBE. Die Zusammensetzungen der Copolymeren wurden mittels Mikroanalyse, UV/VIS-Spektroskopie und Hydrolyse-Titration bestimmt (**Abschnitt 5.2**). Die Ergebnisse sind mit den Zusammensetzungen der Monomeransätzen in *Tab. 5.2* und *Tab. 5.3* zusammengestellt.

Tab. 5.2. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Copolymerisation der Systeme MSA/ANE und MSA/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}
AM28_ACN	0,798	0,202	-	0,500	0,502	-
AM46_ACN	0,597	0,403	-	0,501	0,502	-
AM64_ACN	0,397	0,603	-	0,500	0,500	-
AM82_ACN	0,198	0,802	-	0,498	0,499	-
VM28_ACN	0,820	-	0,180	0,500	-	0,500
VM46_ACN	0,630	-	0,370	0,500	-	0,500
VM64_ACN	0,431	-	0,569	0,499	-	0,501
VM82_ACN	0,221	-	0,779	0,498	-	0,502

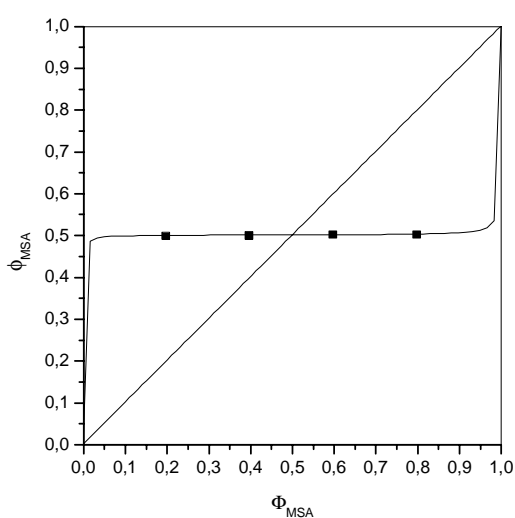


Abb. 5.11. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/ANE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

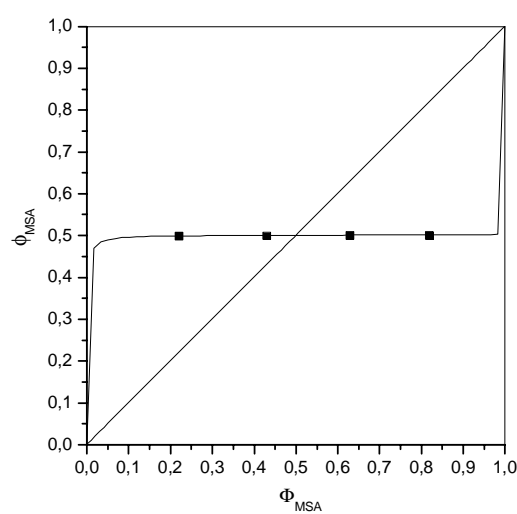


Abb. 5.12. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 5.3. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Copolymerisation der Systeme MSA/ANE und MSA/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}
AM28_CF	0,782	0,218	-	0,502	0,498	-
AM46_CF	0,574	0,426	-	0,499	0,501	-
AM64_CF	0,375	0,625	-	0,500	0,500	-
AM82_CF	0,183	0,817	-	0,501	0,499	-
VM28_CF	0,772	-	0,228	0,504	-	0,496
VM46_CF	0,560	-	0,440	0,502	-	0,498
VM64_CF	0,361	-	0,639	0,502	-	0,498
VM82_CF	0,175	-	0,825	0,499	-	0,501

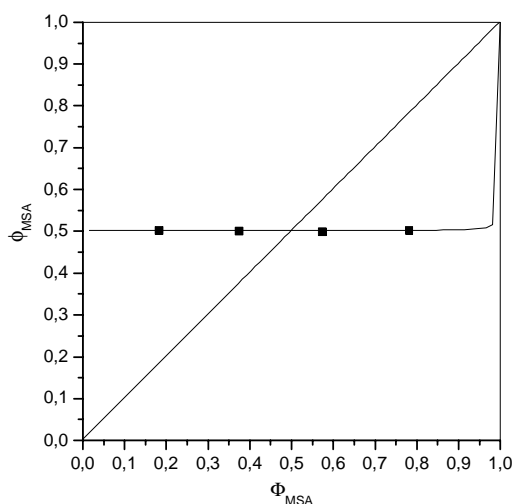


Abb. 5.13. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/ANE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

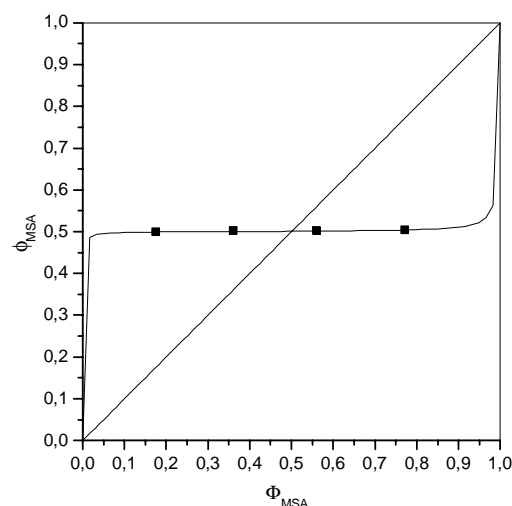


Abb. 5.14. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Wenn die Copolymerzusammensetzungen gegen die Monomerzusammensetzungen aufgetragen werden (Abb. 5.11 bis Abb. 5.14), ergibt die Regressionsanpassung der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.2) an die Messpunkte die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der Comonomeren (Tab. 5.4).

Tab. 5.4. Copolymerisationsparameter der Systeme MSA/ANE und MSA/VIBE in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

M_1	M_2	Lösungsmittel	r_1	r_2
MSA	ANE	Acetonitril	0,003	0,001
MSA	VIBE	Acetonitril	0,000	0,002
MSA	ANE	Chloroform	0,001	0,000
MSA	VIBE	Chloroform	0,005	0,001

Die Copolymerisationsparameter von MSA, ANE und VIBE in beiden binären Systemen und in CHCl_3 und Acetonitril haben Werte nahe Null. Das bestätigte die Nichthomopolymerisierbarkeit der einzelnen Monomeren und die alternierende Tendenz der Copolymerisation von MSA mit ANE bzw. VIBE. Mit Berücksichtigung der Messfehler beim Zusammensetzungsbestimmen der Polymeren und der Montermischung lassen sich die Copolymerisationsparameter höchstens bis zur zweiten Dezimalstelle genau bestimmen. Die für dieses System ermittelten Copolymerisationsparameter sind daher alle praktisch Null.

5.4 Terpolymerisation

Während ein Copolymerisationsdiagramm zur Beschreibung eines binären Systems geeignet ist, kann ein Slocombe-Diagramm³⁰⁾ ein ternäres Terpolymerisationssystem übersichtlich darstellen. In diesem dreieckigen Diagramm, an dessen Ecken die drei reinen Monomeren stehen, entsprechen die Kanten den drei möglichen binären Systemen, und auf der Fläche präsentiert jeder Punkt ein ternäres System (Abb. 5.15). Die Zusammensetzung eines ternären Systems lässt sich durch die Abstände zwischen dem Systempunkt und der gegenüberstehenden Kante ablesen.

Zur Darstellung einer Terpolymerisation werden in diese Diagramme üblicherweise Pfeile eingezeichnet, die bei den Monomeransätzen starten und bei den entsprechenden Polymerzusammensetzungen enden. Richtung und Länge dieser Pfeile sind von den Copolymerisationsparametern und dem Monomeransatz abhängig. Je länger ein Pfeil ist, desto unterschiedlicher sind die Zusammensetzungen der Monomeransätze und der entstandenen Polymeren. Gleichzeitig entspricht die Pfeillänge noch der Zusammensetzungsverteilung der Terpolymeren, wenn die Terpolymerisation einen hohen Umsatz erreicht.

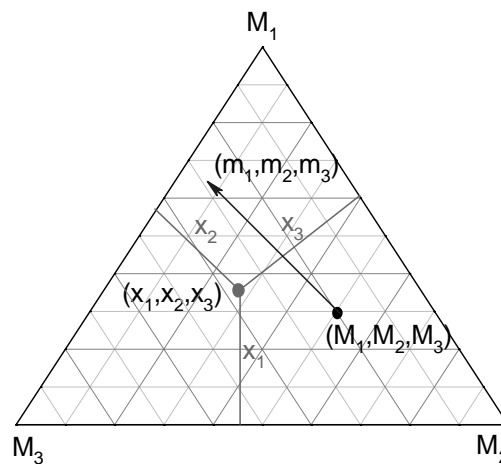


Abb. 5.15. Slocombe-Diagramm eines Terpolymerisationssystems (schematisch)



Bilden sich zwischen den Comonomeren CT-Komplexe C_I und C_{II} , verhält sich die Terpolymerisation wie eine binäre Copolymerisation zwischen C_I und C_{II} (Abb. 5.16).

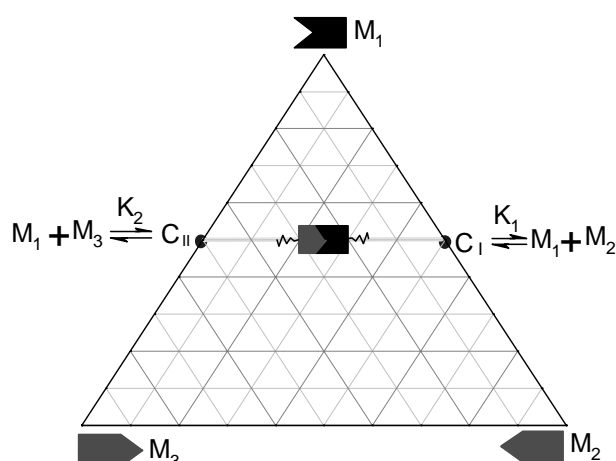


Abb. 5.16. Slocombe-Diagramm eines Terpolymerisationssystems, das dem CT-Komplex-Modell entspricht

Für die Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE in Acetonitril und in Chloroform wurden die Zusammensetzungen der resultierenden Polymeren mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie, Hydrolyse-Titration und Mikroanalyse bestimmt (**Abschnitt 5.2**). Zusammen mit den Monomeransätzen sind die Werte in Tab. 5.2, Tab. 5.5 und Tab. 5.3, Tab. 5.6 zusammengefasst. Daraus lassen sich zwei Slocombe-Diagramme abbilden (Abb. 5.17 und Abb. 5.18). Dabei ist deutlich zu sehen, dass in beiden Fällen die der Polymerzusammensetzung entsprechenden Pfeilköpfe immer etwa auf der Linie mit $\phi_{\text{MSA}} = 0,5$ liegen. Unabhängig von den Ausgangsmischungen der Monomeren enthalten die Polymeren somit immer 50 mol-% Akzeptor- (MSA) und 50 mol-% Donatormonomereinheiten (ANE+VIBE).

Tab. 5.5. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}
MAV244_ACN	0,200	0,404	0,396	0,517	0,196	0,287
MAV433_ACN	0,400	0,303	0,297	0,507	0,187	0,306
MAV514_ACN	0,502	0,101	0,397	0,512	0,093	0,396
MAV523_ACN	0,501	0,202	0,297	0,512	0,146	0,342
MAV532_ACN	0,500	0,302	0,198	0,481	0,235	0,284
MAV541_ACN	0,499	0,402	0,099	0,495	0,322	0,183
MAV622_ACN	0,600	0,202	0,198	0,519	0,215	0,266
MAV811_ACN	0,800	0,101	0,099	0,531	0,193	0,277

Tab. 5.6. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}
MAV244_CF	0,199	0,406	0,395	0,518	0,232	0,250
MAV433_CF	0,398	0,305	0,296	0,518	0,231	0,251
MAV514_CF	0,501	0,102	0,397	0,521	0,105	0,374
MAV523_CF	0,499	0,204	0,297	0,521	0,198	0,281
MAV532_CF	0,498	0,305	0,197	0,504	0,289	0,207
MAV541_CF	0,496	0,405	0,098	0,497	0,388	0,115
MAV622_CF	0,598	0,204	0,198	0,530	0,270	0,201
MAV811_CF	0,799	0,102	0,099	0,520	0,260	0,221

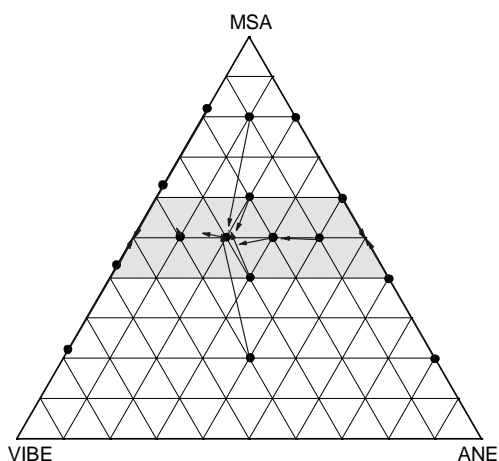


Abb. 5.17. Slocombe-Diagramm des Systems MSA/ANE/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

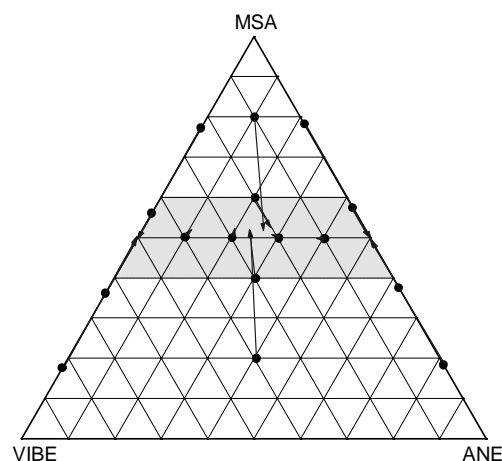


Abb. 5.18. Slocombe-Diagramm des Systems MSA/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

5.4.1 Terminal-Modell und Penultimate-Modell

Aus Tab. 5.5 und Tab. 5.6 lassen sich die Molverhältnisse von ANE zu VIBE in den Monomerausgangsmischungen und den Terpolymeren berechnen (Tab. 5.7).

Tab. 5.7. Einbauverhältnis der beiden Donatoren bei der Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE in Chloroform und in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE} / Φ_{VIBE}	ϕ_{ANE} / ϕ_{VIBE}	Probe	Φ_{ANE} / Φ_{VIBE}	ϕ_{ANE} / ϕ_{VIBE}
MAV244_CF	1,030	0,928	MAV244_ACN	1,019	0,682
MAV433_CF	1,030	0,922	MAV433_ACN	1,019	0,610
MAV514_CF	0,257	0,281	MAV514_ACN	0,255	0,234
MAV523_CF	0,686	0,704	MAV523_ACN	0,679	0,427
MAV532_CF	1,544	1,393	MAV532_ACN	1,529	0,830
MAV541_CF	4,118	3,374	MAV541_ACN	4,076	1,762
MAV622_CF	1,030	1,346	MAV622_ACN	1,019	0,806
MAV811_CF	1,030	1,178	MAV811_ACN	1,019	0,697

Aus den Auftragungen von ϕ_{ANE} / ϕ_{VIBE} gegen Φ_{ANE} / Φ_{VIBE} in Abb. 5.19 und Abb. 5.20 mit der Regressionsanpassung der Messpunkte an Gl. 2.18 lassen sich die relativen Reaktivitäten von ANE zu VIBE mit dem ~MSA-Radikal $R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$ zu 0,492 (in Acetonitril) und zu 0,871 (in Chloroform) ermitteln (Tab. 5.8). Das heißt, dass in Acetonitril und in Chloroform bei gleichen Monomerkonzentrationen VIBE jeweils ca. zweimal bzw. 1,2 mal schneller als ANE an das ~MSA-Makroradikal angelagert wird.

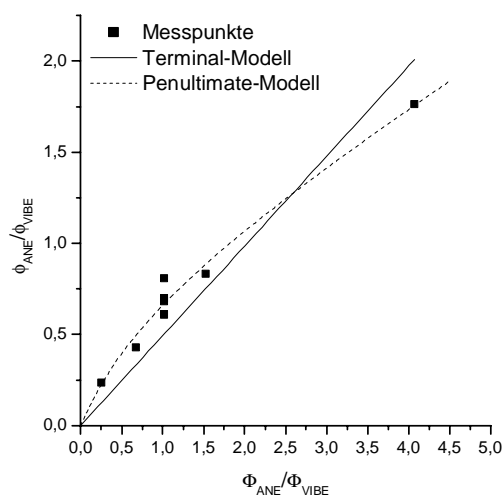


Abb. 5.19. Terminal- und Penultimate-Modell für das System MSA/ANE/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

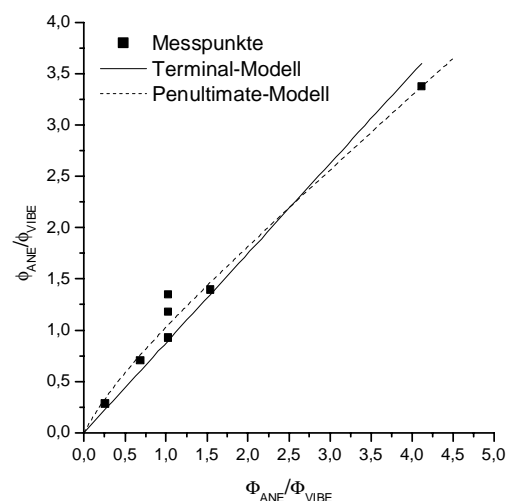


Abb. 5.20. Terminal- und Penultimate-Modell für das System MSA/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Die gleichen Systeme lassen sich auch nach dem Penultimate-Modell behandeln. Dazu werden die Messpunkte an die Terpolymerisationsgleichung des Penultimate-Modells (Gl.

2.32) angepasst. Die resultierenden relativen Reaktivitätsverhältnisse von $R_2^P = \frac{k_{212}}{k_{213}} = 0,280$ und $R_3^P = \frac{k_{312}}{k_{313}} = 1,051$ in Acetonitril sowie $R_2^P = \frac{k_{212}}{k_{213}} = 0,711$ und $R_3^P = \frac{k_{312}}{k_{313}} = 1,520$ in Chloroform zeigen einen deutlichen Penultimate-Effekt (Tab. 5.8). In beiden Lösungsmitteln ist $R_2^P < R_{23} < R_3^P$. Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt VIBE als vorletzter Kettenbaustein die Anlagerung des Monomeren ANE an das ~MSA-Makroradikal. Es ist auch zu sehen, dass die Kurven (Abb. 5.19 und Abb. 5.20) mit dem Penultimate-Modell besser als die Kurven mit dem Terminal-Modell an die Messpunkte angepasst werden.

Tab. 5.8. Relative Reaktivitäten und Reaktivitätsverhältnisse von ANE zu VIBE beim System MSA/ANE/VIBE in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	$R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	$R_2^P = \frac{k_{212}}{k_{213}}$	$R_3^P = \frac{k_{312}}{k_{313}}$
Acetonitril	0,492	0,280	1,051
Chloroform	0,871	0,711	1,520

5.4.2 Komplex-Modell

Aus den Monomerkonzentrationen kann man über die Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 die Konzentrationen und die Molenbrüche der CT-Komplexe in den Monomermischungen Φ_{C_i} berechnen. Falls alle Monomere als Komplexe in die Polymeren eingebaut werden, lassen sich die Molanteile des Komplexes $C_i(\text{MSA/ANE})$ in den Polymeren ϕ_{C_i} mit Gl. 5.11 berechnen (Tab. 5.9 und Tab. 5.10).

$$\phi_{C_i} = \frac{\phi_{ANE}}{\phi_{ANE} + \phi_{VIBE}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Tab. 5.9. Behandlung der Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE (C_i/C_{II}) in Acetonitril ($K_1(\text{MSA/ANE}) = 0,03405 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{MSA/VIBE}) = 0,13463 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator nach dem Komplex-Modell

Probe	$[C_i] \text{ [mol/L]}$	$[C_{II}] \text{ [mol/L]}$	Φ_{C_i}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{C_i}
MAV244_ACN	$6,840 \cdot 10^{-6}$	$2,654 \cdot 10^{-5}$	0,205	0,196	0,287	0,405
MAV433_ACN	$1,026 \cdot 10^{-5}$	$3,981 \cdot 10^{-5}$	0,205	0,187	0,306	0,379
MAV514_ACN	$4,275 \cdot 10^{-6}$	$6,634 \cdot 10^{-5}$	0,061	0,093	0,396	0,190
MAV523_ACN	$8,550 \cdot 10^{-6}$	$4,976 \cdot 10^{-5}$	0,147	0,146	0,342	0,299
MAV532_ACN	$1,282 \cdot 10^{-5}$	$3,317 \cdot 10^{-5}$	0,279	0,235	0,283	0,454
MAV541_ACN	$1,710 \cdot 10^{-5}$	$1,659 \cdot 10^{-5}$	0,508	0,322	0,183	0,638
MAV622_ACN	$1,026 \cdot 10^{-5}$	$3,981 \cdot 10^{-5}$	0,205	0,215	0,266	0,446
MAV811_ACN	$6,840 \cdot 10^{-6}$	$2,654 \cdot 10^{-5}$	0,205	0,193	0,277	0,411

Tab. 5.10. Behandlung der Terpolymerisation des Systems MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Chloroform ($K_1(\text{MSA/ANE}) = 0,08584 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{MSA/VIBE}) = 0,06590 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator nach dem Komplex-Modell

Probe	$[C_I]$ [mol/L]	$[C_{II}]$ [mol/L]	Φ_{C_I}	ϕ_{ANE}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{C_I}
MAV244_CF	$1,776 \cdot 10^{-5}$	$1,324 \cdot 10^{-5}$	0,573	0,232	0,250	0,481
MAV433_CF	$2,664 \cdot 10^{-5}$	$1,987 \cdot 10^{-5}$	0,573	0,231	0,251	0,480
MAV514_CF	$1,110 \cdot 10^{-5}$	$3,311 \cdot 10^{-5}$	0,251	0,105	0,374	0,219
MAV523_CF	$2,220 \cdot 10^{-5}$	$2,483 \cdot 10^{-5}$	0,472	0,198	0,281	0,413
MAV532_CF	$3,330 \cdot 10^{-5}$	$1,656 \cdot 10^{-5}$	0,668	0,289	0,207	0,582
MAV541_CF	$4,441 \cdot 10^{-5}$	$8,278 \cdot 10^{-6}$	0,843	0,388	0,115	0,771
MAV622_CF	$2,664 \cdot 10^{-5}$	$1,987 \cdot 10^{-5}$	0,573	0,270	0,200	0,574
MAV811_CF	$1,776 \cdot 10^{-5}$	$1,324 \cdot 10^{-5}$	0,573	0,260	0,221	0,541

Die Daten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen-Tüdös (**Abschnitt 2.1.2.4**) sind in Tab. 5.11 und Tab. 5.12 zusammengestellt. Damit kann man η gegen ξ von 0 bis 1 auftragen (Abb. 5.21 und Abb. 5.22). Die Copolymerisationsparameter der Komplexe C_I und C_{II} ergeben sich zu $r_I = 1,049$ und $r_{II} = 0,231$ in Acetonitril sowie $r_I = 0,558$ und $r_{II} = 0,941$ in Chloroform. In Acetonitril bevorzugt der Komplex $C_I(\text{ANE/MSA})$ leicht das Homowachstum und der Komplex $C_{II}(\text{VIBE/MSA})$ das Kreuzwachstum mit C_I . Als Resultat wird bei gleichen Konzentrationen C_I stärker als C_{II} ins Polymere eingebaut, obwohl immer mehr VIBE in den Terpolymeren als in der Monomermischung enthalten ist. Die Ursache ist die kleinere Komplexbildungskonstante und daher die niedrige Konzentration von C_I in den Monomermischungen. In Chloroform ist für beide Komplexe das Kreuzwachstum der bevorzugte Wachstumsschritt.

Tab. 5.11. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 0,104$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
MAV244_ACN	0,258	0,682	-0,120	0,097	0,484	-0,597
MAV433_ACN	0,258	0,609	-0,165	0,109	0,512	-0,775
MAV514_ACN	0,064	0,234	-0,210	0,018	0,146	-1,729
MAV523_ACN	0,172	0,427	-0,230	0,069	0,399	-1,330
MAV532_ACN	0,387	0,830	-0,079	0,180	0,634	-0,278
MAV541_ACN	1,031	1,762	0,446	0,603	0,853	0,631
MAV622_ACN	0,258	0,806	-0,062	0,082	0,442	-0,332
MAV811_ACN	0,258	0,696	-0,112	0,095	0,478	-0,563

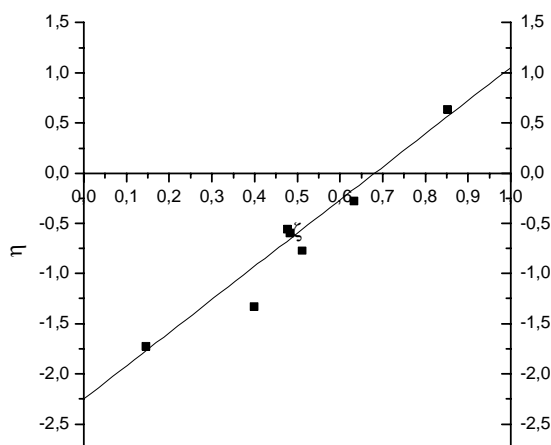


Abb. 5.21. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 5.12. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 1,847$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
MAV244_CF	1,341	0,928	-0,105	1,939	0,512	-0,028
MAV433_CF	1,341	0,922	-0,114	1,951	0,514	-0,030
MAV514_CF	0,335	0,281	-0,858	0,400	0,178	-0,382
MAV523_CF	0,894	0,704	-0,377	1,136	0,381	-0,126
MAV532_CF	2,012	1,393	0,567	2,906	0,611	0,119
MAV541_CF	5,365	3,374	3,774	8,531	0,822	0,364
MAV622_CF	1,341	1,346	0,344	1,337	0,420	0,108
MAV811_CF	1,341	1,178	0,203	1,526	0,452	0,060

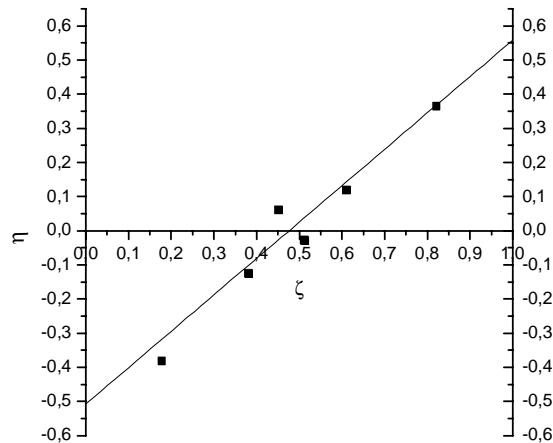


Abb. 5.22. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN

Die Copolymerisationsdiagramme des Systems C_I/C_{II} sind in Abb. 5.23 und Abb. 5.24 zu sehen. Die mit den Copolymerisationsparametern nach Kelen-Tüdös berechneten Kurven (Gl. 2.43) stimmen mit den Messpunkten gut überein.

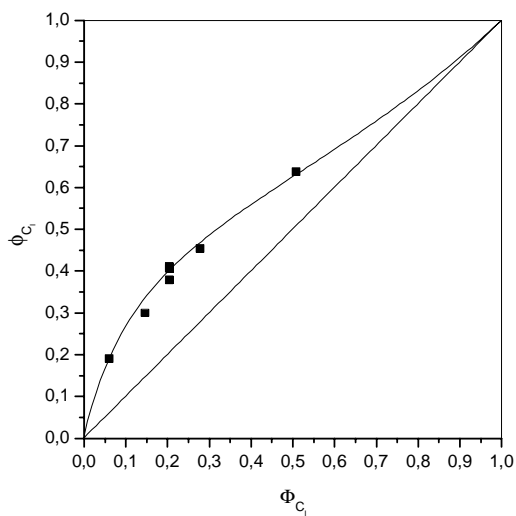


Abb. 5.23. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{MSA/ANE})/C_{II}(\text{MSA/VIBE})$ in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

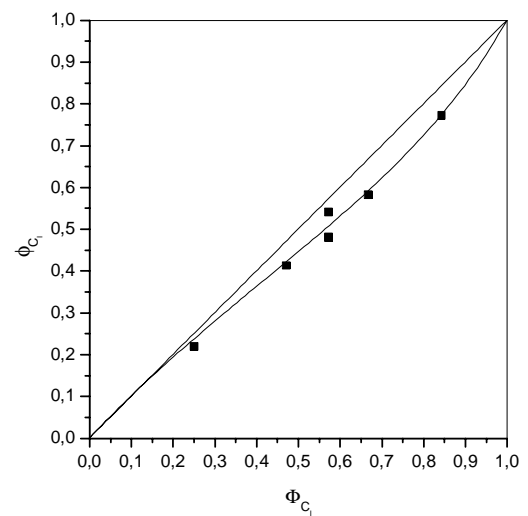


Abb. 5.24. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{MSA/ANE})/C_{II}(\text{MSA/VIBE})$ in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Mit den Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 (Tab. 3.1) können die Copolymerisationsparameter R_I und R_{II} im Bezug auf die beiden Donatormonomeren ANE und VIBE nach Gl. 2.41 und Gl. 2.42 berechnet werden (Tab. 5.13):

Tab. 5.13. Copolymerisationsparameter nach dem Komplex-Modell für das System MSA/ANE/VIBE (C_I/C_{II}) in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	K_1	K_2	r_I	r_{II}	R_I	R_{II}
Acetonitril	0,03405	0,13463	1,049	0,231	0,265	0,913
Chloroform	0,08584	0,06590	0,558	0,941	0,727	0,722

Die Terpolymeren bestehen immer aus 50 mol-% MSA und 50 mol-% Donatoren (ANE+VIBE). Deswegen kann die Terpolymerisation von MSA/ANE/VIBE als eine statistische binäre Copolymerisation von ANE und VIBE behandelt werden. Dazu lassen sich die Quasicopolymerisationsdiagramme darstellen (Abb. 5.25 und Abb. 5.26). Zum Vergleich sind die Kurven nach dem Terminal-Modell (Gl. 2.19), dem Penultimate-Modell (Gl. 2.35) und dem Komplex-Modell (Gl. 2.43) in einem Diagramm abgebildet.

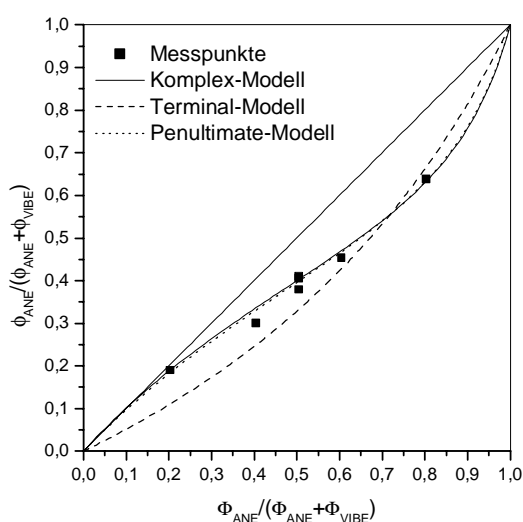


Abb. 5.25. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (MSA)/ANE/VIBE in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

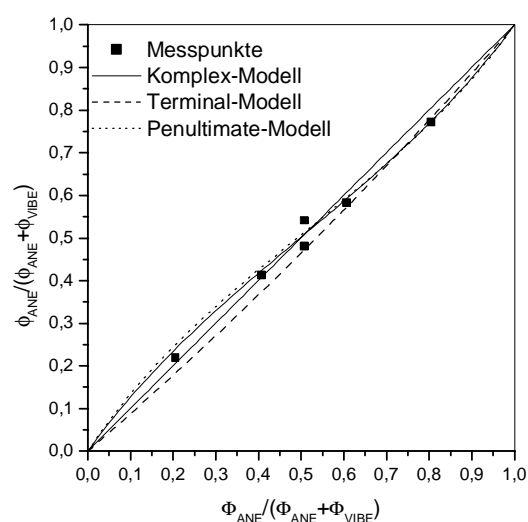


Abb. 5.26. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (MSA)/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Abb. 5.23 und Abb. 5.25 sowie Abb. 5.24 und Abb. 5.26 sind deutlich unterschiedlich, weil die beiden Komplexe sehr unterschiedliche Bildungskonstanten haben und deswegen die Molanteile der Komplexe C_I und C_{II} in den Monomermischungen deutlich anders als die der Monomeren ANE und VIBE sind. Angesichts des Quasicopolymerisationsdiagramms können das Komplex-Modell und das Penultimate-Modell die Messpunkte insbesondere für die Polymerisation in Acetonitril besser als das Terminal-Modell beschreiben.

5.5 Diskussion

Alle drei Monomere des Systems MSA/ANE/VIBE können nicht homopolymerisieren. Auch die binäre Copolymerisation von ANE mit VIBE ist nicht möglich. Dagegen liefern die binären Copolymerisationen von MSA/ANE und MSA/VIBE sowie die Terpolymerisationen von MSA/ANE/VIBE in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator alternierende Co- und Terpolymere zwischen Donator- und Akzeptormonomerbausteinen. Die Polymerisationen führen zu Polymeren mit niedrigen Molekulargewichten. Chloroform ist ein bekanntes Kettenübertragungsmittel bei radikalischen Polymerisationen. Die Methylprotonen in Acetonitril werden durch die Nitrilgruppe aktiviert, und es ist daher zu vermuten, dass auch Acetonitril als Übertragungsmittel dienen kann. Polymere mit hohen Anteilen an ANE sind in Chloroform schwer löslich, sodass die Polymerisationen teilweise heterogen verliefen. Dies führt zu breiten Verteilungen der Molekulargewichte. Zur Verhinderung der Kettenübertragung könnten Lösungsmittel (wie z.B. Benzol) mit kleinen Übertragungskonstanten verwendet werden, aber die stark polaren Monomeren sind in solchen Lösungsmitteln nicht genug löslich, so dass solche Untersuchungen nicht möglich waren.

In Acetonitril, Chloroform und THF²⁶⁾ verhalten sich die Terpolymerisationen des Systems ähnlich. Gegenüber dem \sim MSA-Makroradikal ist VIBE etwas reaktiver als ANE. Bei gleichen Monomerkonzentrationen wird VIBE stärker als ANE ins Polymere eingebaut. Der Komplex $C_I(\text{MSA/ANE})$ hat in Chloroform und THF größere, aber in Acetonitril kleinere Komplexbildungskonstanten (Tab. 3.1) als der Komplex $C_{II}(\text{MSA/VIBE})$. Zwischen der Reaktivität eines Donatormonomeren und seiner Komplexbildungsfähigkeit mit dem Akzeptormonomeren gibt es keinen eindeutigen Zusammenhang. In CCl_4 (Tab. 5.14) wird ANE dagegen leicht bevorzugt ins Terpolymere eingebaut im Vergleich mit VIBE. Die Auswertungen der Terpolymerisation in Acetonitril, Chloroform und CCl_4 nach dem Penultimate-Modell liefern ähnliche Ergebnisse: Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt ANE als vorletzter Baustein eine VIBE-Anlagerung an das \sim MSA-Kettenende, und eine vorletzte VIBE-Einheit begünstigt die Addition eines ANE-Monomeren an das \sim MSA-Makroradikal.

Tab. 5.14. Relative Reaktivitäten und Reaktivitätsverhältnisse von ANE und VIBE beim System MSA/ANE/VIBE in THF und Tetrachlormethan bei 60°C mit AIBN als Initiator (Literaturwerte)

Lösungsmittel	$R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	$R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}}$	$R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}}$
CCl_4 ⁶¹⁾	1,41	1,09	22,31
Tetrahydrofuran ²⁶⁾	0,45		

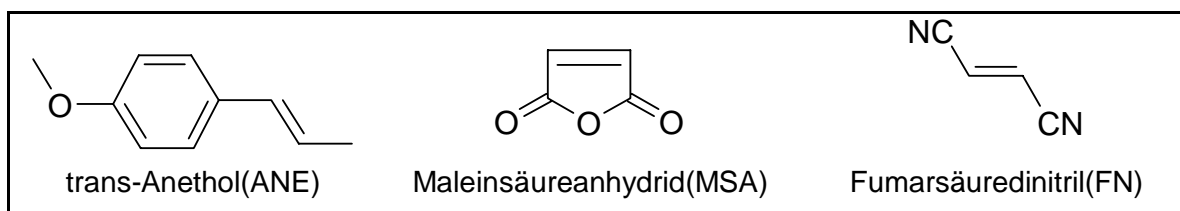
CCl_4 gilt als ein unpolares Lösungsmittel, das mit den Monomeren nicht komplexieren kann. Dagegen bilden sich aus den Monomeren und den anderen drei Lösungsmitteln Acetonitril, Chloroform und THF CT-Komplexe (Tab. 3.2). Es ist zu vermuten, dass die Komplexierung mit den Lösungsmitteln dem VIBE-Radikal eine größere Stabilität verleiht, daher zeigt VIBE in solchen Lösungsmitteln eine höhere Reaktivität als ANE. In CCl_4 komplexieren die Monomeren nicht mit dem Lösungsmittel. Das ANE-Radikal ist wegen der Konjugation mit dem aromatischen System viel stabiler als das VIBE-Radikal. Diese Stabilität erleichtert die Umwandlung des ANE-Monomeren zum ANE-Radikal. Als Folge ist ANE in CCl_4 reaktiver als VIBE.

Die Polymerisationen des Systems MSA/ANE/VIBE in Acetonitril und Chloroform wurden nach dem Terminal-, Penultimate- und CT-Komplex-Modell ausgewertet. Alle drei Modelle können die Messergebnisse beschreiben, aber die Kurve nach dem Penultimate-Modell kann die Messpunkte besser darstellen als die nach dem Terminal-Modell. Das bestätigt die allgemeine Aussage¹⁾, dass bei Copolymerisationen zwischen polaren Monomeren oft Penultimate-Effekte auftreten.

In einem System aus Donatoren und Akzeptoren existieren die Monomeren in freiem oder komplexiertem Zustand und die unterschiedlichen Spezies beteiligen sich gleichzeitig an dem Polymerisationsprozess. Aus den Bruttozusammensetzungen der Polymeren und der Monomermischungen lässt sich aber keine Aussage treffen, ob und wie weit die Co- und Terpolymerisation mit freien Monomeren oder daraus gebildeten CT-Komplexen erfolgen. Dafür sind kinetische Untersuchungen notwendig, die für dieses System aber nicht durchgeführt wurden.

6 Terpolymerisation von trans-Anethol, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredinitril in Acetonitril und Chloroform

Für ein ternäres System aus einem Donator und zwei Akzeptoren wurden die Monomeren trans-Anethol (ANE, M_1), Maleinsäureanhydrid (MSA, M_2) und Fumarsäuredinitril (FN, M_3) ausgewählt. Während ANE ($e = -1,4^{60)}$ ein typischer Donator ist, gehören MSA ($e = 2,25^{59)}$ und FN ($e = 1,96^{59)}$ zu den Akzeptoren. Die bisherigen Untersuchungen der Polymerisation von FN konzentrierten sich auf die binären Copolymerisationen mit Alkylvinylethern^{77,78)} und mit Styrol^{79,80)}. Dabei handelte es sich meistens um die Initiation durch Licht, AIBN und L-Ascorbinsäure, um die Analyse der Zwischenstufe⁸⁰⁾ des Kettenstartschrittes und um den Einfluss der Komplexbildung auf die sterischen Strukturen der entstandenen Copolymeren⁷⁸⁾.



Die vorangegangenen Untersuchungen des Systems ANE/MSA/FN in THF⁶¹⁾ zeigten eine alternierende Terpolymerisation zwischen ANE und MSA/FN. In dieser Arbeit wird das selbe System in Acetonitril und Chloroform untersucht und über den Lösungsmittel-Effekt diskutiert.

6.1 Herstellung der Polymeren

Die Co- und Terpolymerisationen wurden in Lösung mit einer Gesamtmonomerkonzentration von ca. 2 mol/L durchgeführt. Als Initiator diente AIBN (10^{-3} mol/L), die Temperatur lag bei 60°C. Hierzu wurden Stammlösungen der Monomeren und des Initiators in Messkolben angesetzt und in Schlenkrohren mit verschiedenen Verhältnissen gemischt, entgast und anschließend polymerisiert. Versuche zur Homopolymerisation der einzelnen Monomeren ANE, MSA und FN sowie zur Copolymerisation von MSA und FN in Acetonitril und Chloroform führten nach über 10 Stunden nicht zu nennenswerten Umsätzen. Die binären Copolymerisationen von ANE/FN und die Terpolymerisationen verliefen in beiden Lösungsmitteln bei niedrigen Umsätzen homogen. Die entstandenen Polymeren Poly(ANE-FN) und Poly(ANE-MSA-FN) sind mehr oder weniger gelblich gefärbt und in THF bzw. 1,2-Dichlorethan löslich.

6.2 Charakterisierung der Polymeren

Die Zusammensetzungen der Polymeren des Systems ANE/MSA/FN wurden mittels Mikroanalyse und UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Die Strukturen wurden durch FTIR und ^1H -NMR, die thermischen Eigenschaften durch TGA- und DSC-Messungen charakterisiert.

6.2.1 Mikroanalyse

Der FN-Gehalt in den Polymeren kann durch N-Mikroanalyse bestimmt werden, da FN in dem System das einzige stickstoffhaltige Monomere ist. Die Ergebnisse sind in *Tab. 6.1* zusammengestellt.

Tab. 6.1. FN-Bestimmung in den Polymeren des Systems ANE/MSA/FN durch N-Mikroanalyse

Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)	Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)
AF28_ACN	11,71	71,93	6,31	32,65	AF28_CF	11,65	71,93	6,31	32,48
AF46_ACN	11,69	72,36	6,30	32,59	AF46_CF	11,6	72,36	6,30	32,34
AF64_ACN	11,65	71,94	6,31	32,48	AF64_CF	11,58	71,94	6,31	32,29
AF82_ACN	11,59	72,11	6,30	32,32	AF82_CF	11,59	72,11	6,30	32,32
AMF244_ACN	1,60	66,57	5,62	6,66	AMF244_CF	2,39	67,60	5,93	6,66
AMF433_ACN	1,69	67,34	5,72	6,55	AMF433_CF	2,35	67,93	6,08	6,55
AMF514_ACN	4,64	68,19	5,82	15,64	AMF514_CF	5,61	66,50	5,75	15,64
AMF523_ACN	2,28	68,31	6,08	7,67	AMF523_CF	2,75	67,63	5,96	7,67
AMF532_ACN	1,13	67,82	5,96	4,88	AMF532_CF	1,75	67,65	6,10	4,88
AMF541_ACN	0,52	67,21	5,76	2,31	AMF541_CF	0,83	67,18	6,00	2,31
AMF622_ACN	1,66	67,99	6,04	6,78	AMF622_CF	2,43	67,62	5,95	6,78
AMF811_ACN	1,79	67,82	5,75	6,58	AMF811_CF	2,36	63,38	5,51	6,58

6.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von den Co- und Terpolymeren wurden die UV/VIS-Spektren bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorethan im Bereich von 200 nm - 320 nm aufgenommen, und die ANE-Gehalte wurden mit der in *Abb. 5.4* dargestellten Eichkurve ermittelt (*Tab. 6.2*). Als Beispiel wird das UV/VIS-Spektrum von einem in Acetonitril erhaltenen Poly(ANE-MSA-FN) (AMF433_ACN) gezeigt (*Abb. 6.1*). Es hat die ähnliche Form wie das Spektrum von Poly(ANE-FN) und das von den anderen Polymeren mit ANE-Bausteinen, da sie alle die gleiche chromophore Einheit ANE enthalten.

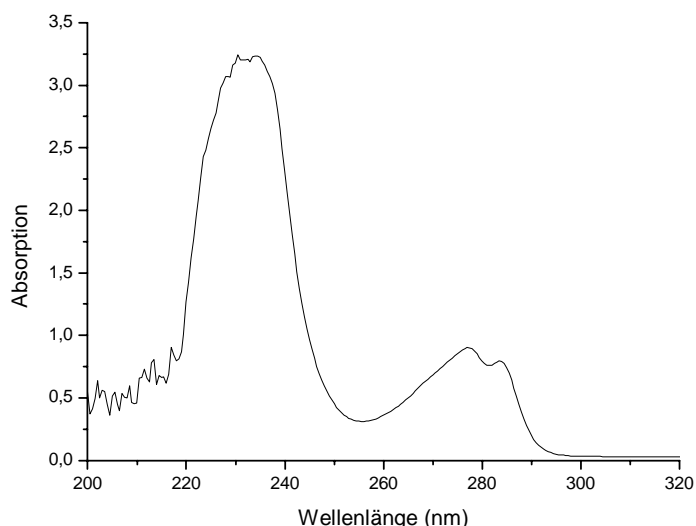


Abb. 6.1. UV/VIS-Spektrum von einem in Acetonitril erhaltenen Poly(ANE-MSA-FN) (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:3:3) in 1,2-Dichlorethan

Tab. 6.2. ANE-Bestimmung in den Polymeren des Systems ANE/MSA/FN durch UV/VIS-Spektroskopie

Probe	W(g)	A ₂₇₇	ANE(Gew.-%)	Probe	W(g)	A ₂₇₇	ANE(Gew.-%)
AF28_ACN	0,0057	1,59092	67,35	AF28_CF	0,0065	1,79352	67,60
AF46_ACN	0,0045	1,29702	67,40	AF46_CF	0,0057	1,59735	67,66
AF64_ACN	0,0082	2,21021	67,52	AF64_CF	0,0054	1,52414	67,70
AF82_ACN	0,0096	2,56040	67,67	AF82_CF	0,0085	2,28932	67,69
AMF244_ACN	0,0059	1,49348	60,54	AMF244_CF	0,0064	1,45955	54,36
AMF433_ACN	0,0050	1,21953	56,42	AMF433_CF	0,0065	1,60215	59,53
AMF514_ACN	0,0093	2,46208	66,96	AMF514_CF	0,0066	1,89688	70,87
AMF523_ACN	0,0053	1,43106	64,16	AMF523_CF	0,0011	0,40611	53,73
AMF532_ACN	0,0077	1,86894	59,75	AMF532_CF	0,0096	2,33339	61,19
AMF541_ACN	0,0054	1,33471	58,08	AMF541_CF	0,0076	1,76922	56,94
AMF622_ACN	0,0057	1,46126	61,11	AMF622_CF	0,0082	1,98568	60,01
AMF811_ACN	0,0059	1,54840	63,09	AMF811_CF	0,0065	1,65897	61,93

6.2.3 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen der Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/FN (Abb. 6.2) zeigen, dass die Valenzschwingungen der C_{sp2}-H (>3000 cm⁻¹) der ANE-Monomereinheiten nur schwach als Schulter auftreten. Die charakteristischen Valenzschwingungen der Nitrilgruppe (2245 cm⁻¹) des FN, die C=O-Valenzschwingungen der Carbonylgruppe (Doppelmaxima bei 1777 cm⁻¹ und 1860 cm⁻¹) von MSA, die Gerüstschwingungen des Benzolrings (1511 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹) von ANE usw. sind erwartungsgemäß zu erkennen; ihre Intensitäten ändern sich mit den

Polymerzusammensetzungen. Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe bei 2245 cm^{-1} ist so schwach, dass sie im Terpolymeren Poly(ANE-MSA-FN) kaum zu sehen ist. Die schwache Absorption bei 2360 cm^{-1} wird durch den nicht vollständig kompensierten Hintergrund verursacht.

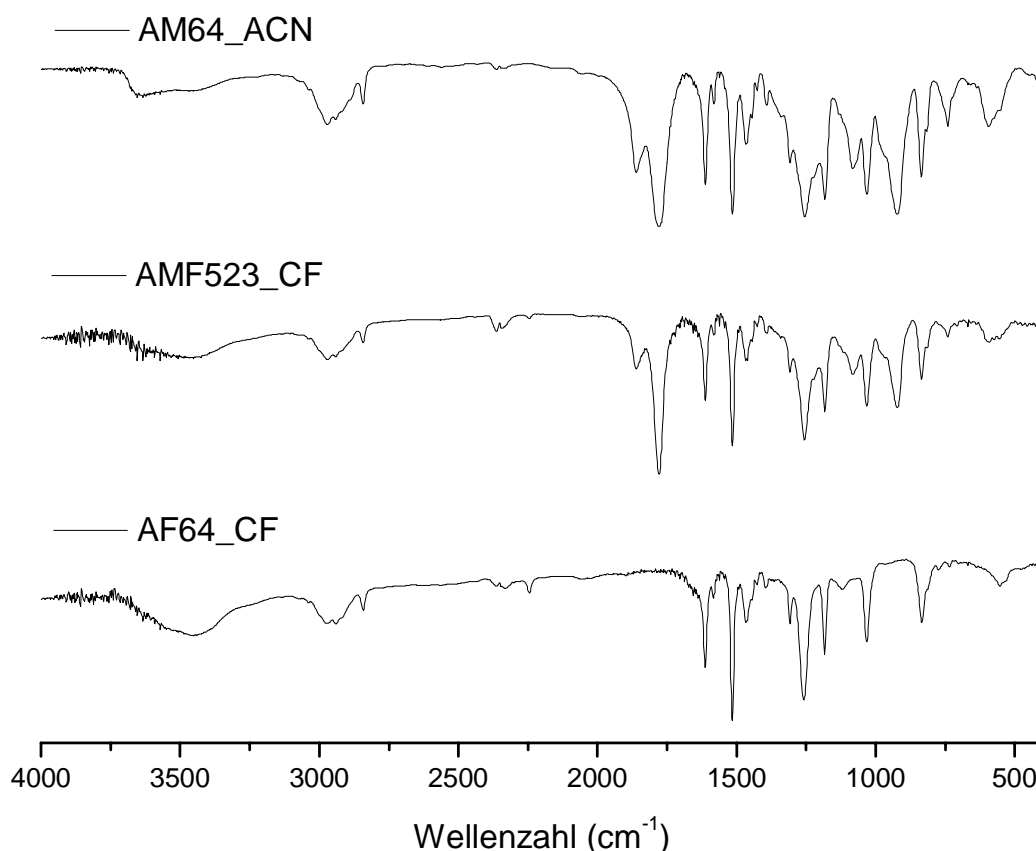


Abb. 6.2. FTIR-Spektren von Poly(ANE-MSA-FN), Poly(ANE-MSA) und Poly(ANE-FN) (KBr-Pressling)

6.2.4 NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren der Polymeren des Systems ANE/MSA/FN werden in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 gezeigt. Dabei verursachen das als Lösungsmittel für die Polymerisation verwendete Acetonitril und Chloroform keine erkennbaren Effekte. Außer den vom Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie stammenden starken Signalen bei 2,50 ppm (Protonen aus dem nicht vollständig deuterierten DMSO) und 3,36 ppm (Protonen aus Wasserspuren in DMSO) zeigt die breite Bande bei 6,8 ppm die aromatischen Protonen der ANE-Einheiten in den Polymeren. Die chemischen Verschiebungen bei 1 ppm und bei 3,7 ppm stammen von den Methyl- bzw. Methoxy-Protonen der ANE-Einheiten. Die Protonen der MSA- und FN-Einheiten in den Polymeren sind schwer zu identifizieren, da die Signale ($\delta=3\text{--}4\text{ ppm}$)

schwach sind, durch die Polymerisation verbreitert und von anderen überlagert sind. Das Signal bei 1,7 ppm trat wegen der AIBN-Restgruppe auf.

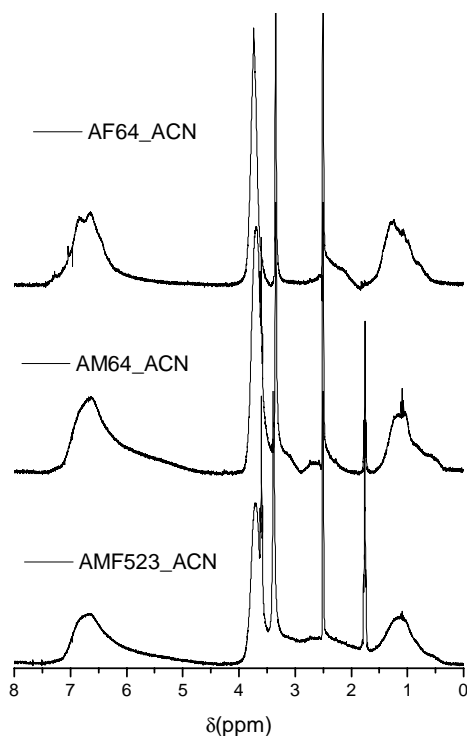


Abb. 6.3. ^1H -NMR-Spektren der in Acetonitril hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/FN in DMSO-d_6

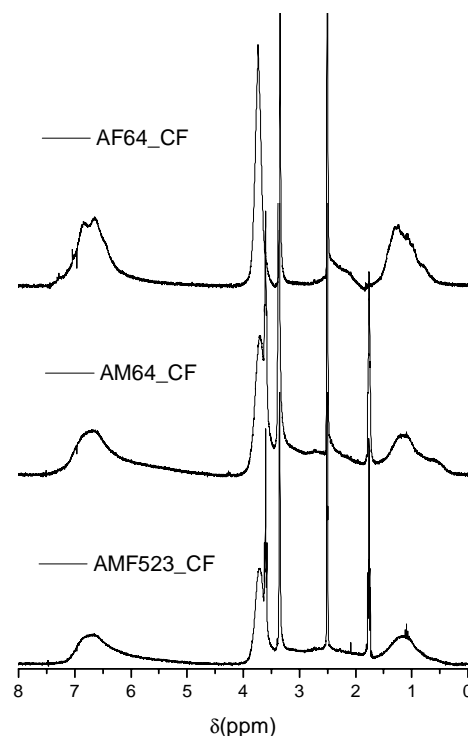


Abb. 6.4. ^1H -NMR-Spektren der in Chloroform hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/FN in DMSO-d_6

6.2.5 TGA und DSC

Aus den TGA-Untersuchungen (Abb. 6.5) ist zu sehen, dass das Terpolymere aus dem System ANE/MSA/FN nicht so thermostabil ist wie das aus dem System MSA/ANE/VIBE. Poly(ANE-MSA-FN) zeigt schon bei 220°C einen deutlichen Gewichtsverlust; bei 330°C fängt an, sich zu zersetzen.

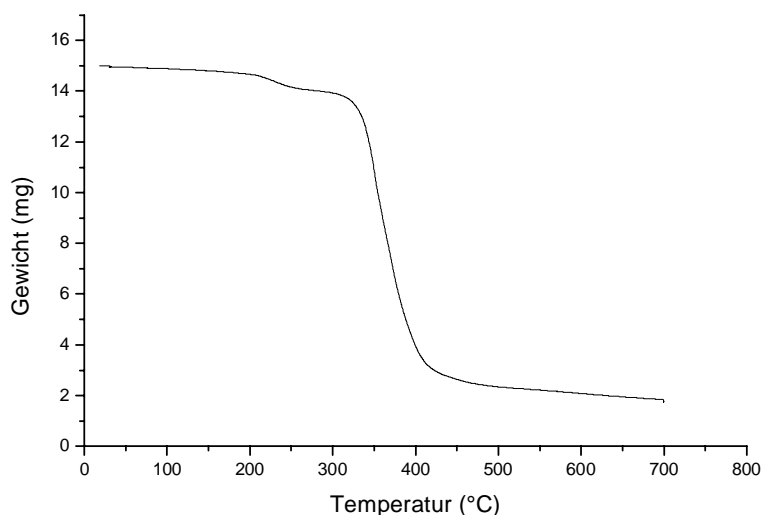


Abb. 6.5. TGA-Untersuchung des in Chloroform hergestellten Terpolymeren Poly(ANE-MSA-FN) (Molverhältnis im Monomeransatz = 5:3:2)

Die DSC-Untersuchungen der Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/FN (Abb. 6.6) zeigen die Glasübergangstemperaturen von Poly(ANE-MSA) (AM46_CF3) bei 267°C und die von Poly(ANE-FN) (FA_CF) bei 212°C. Der Glasübergang des Terpolymeren Poly(ANE-MSA-FN) (AMF433_CF) liegt dazwischen bei 246°C. Sowohl die binären Copolymeren als auch das Terpolymere besitzen nur eine Glasübergangstemperatur. Während die Glasübergangstemperaturen der beiden binären Copolymeren von den Monomerverhältnissen in den Monomeransätzen unabhängig sind, steigt die Übergangstemperatur des Terpolymeren mit dem MSA-Gehalt im Polymeren (209°C(AMF514_CF) – 249°C(AMF541_CF)). Die Untersuchungen der in Acetonitril hergestellten Polymeren desselben Systems lieferten ähnliche Ergebnisse.

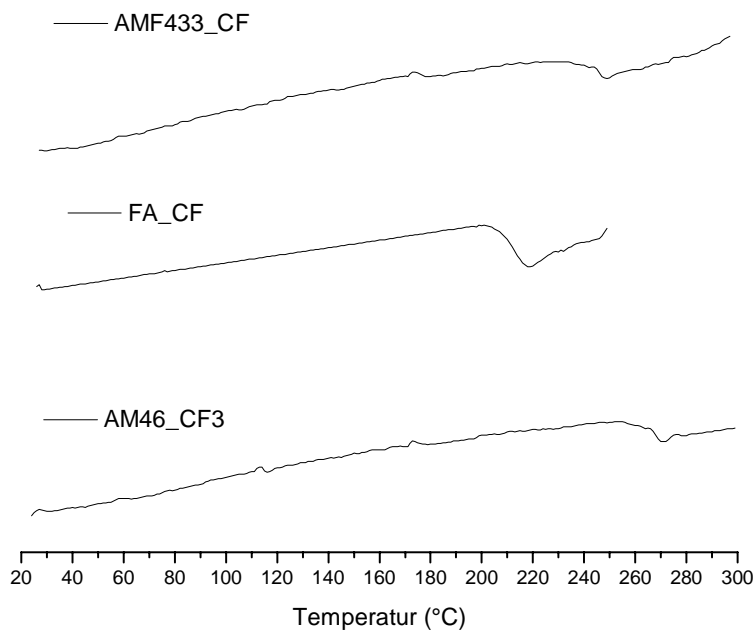


Abb. 6.6. DSC-Untersuchungen der in Chloroform hergestellten Polymeren des Systems ANE/MSA/FN

6.2.6 GPC

Die GPC-Untersuchungen (Abb. 6.7) zeigen wie beim System MSA/ANE/VIBE nur relativ niedrige Polymerisationsgrade. Die Kurve von Poly(ANE-MSA-FN) (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:3:3) besitzt noch eine kleine Schulter im Bereich von höheren Molekulargewichten. Die Ursache für die niedrigen Molekulargewichte dürfte in der Übertragung des aktiven Radikals auf die Lösungsmittel Acetonitril bzw. Chloroform zu suchen sein. Die Polymerisationen erfolgen mit den freien Monomeren und den daraus gebildeten CT-Komplexen. Solche unterschiedliche Reaktionsmechanismen haben verschiedene Reaktionskonstanten und können zu unterschiedlichen Polymerisationsgraden führen.

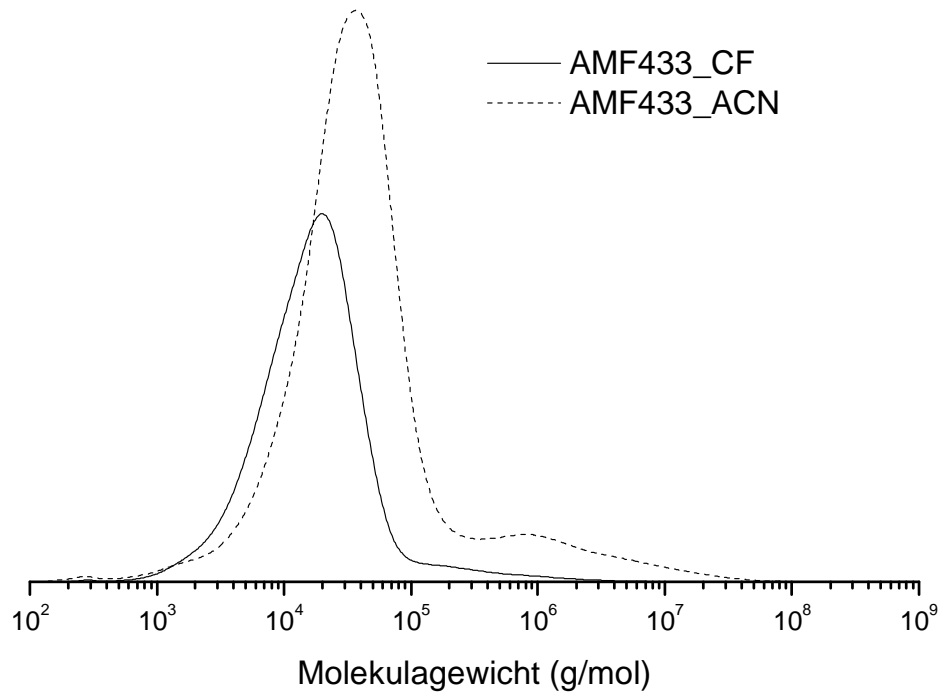


Abb. 6.7. GPC-Untersuchungen der in Acetonitril und Chloroform erhaltenen Terpolymeren des Systems ANE/MSA/FN

6.3 Binäre Copolymerisation

Die binäre Copolymerisation zwischen ANE und MSA wurde schon in **Abschnitt 5.3** untersucht. Die Zusammensetzungen der binären Copolymeren Poly(ANE-FN) aus der Polymerisation in Acetonitril und Chloroform (Tab. 6.3) können aus den Daten in Tab. 6.1 und Tab. 6.2 nach Gl. 6.1 und Gl. 6.2 berechnet werden:

$$\phi_{ANE} = \frac{\frac{ANE(Gew.-\%)}{M_{ANE}}}{\frac{ANE(Gew.-\%)}{M_{ANE}} + \frac{FN(Gew.-\%)}{M_{FN}}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

$$\phi_{FN} = \frac{\frac{FN(Gew.-\%)}{M_{FN}}}{\frac{ANE(Gew.-\%)}{M_{ANE}} + \frac{FN(Gew.-\%)}{M_{FN}}} \quad \text{Gl. 6.2}$$

ϕ_{ANE}, ϕ_{FN}

Molenbrüche von ANE, FN in den Copolymeren

$ANE(Gew.-\%), FN(Gew.-\%)$

Gewichtsprozente von ANE, FN in den Copolymeren

M_{ANE}, M_{FN}

Molmassen von ANE, FN

Tab. 6.3. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems ANE/FN in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{FN}	ϕ_{ANE}	ϕ_{FN}
AF28_ACN	0,216	0,784	0,521	0,479
AF46_ACN	0,424	0,576	0,521	0,479
AF64_ACN	0,624	0,376	0,523	0,477
AF82_ACN	0,815	0,185	0,524	0,476
AF28_CF	0,201	0,799	0,523	0,477
AF46_CF	0,402	0,598	0,524	0,476
AF64_CF	0,602	0,398	0,525	0,475
AF82_CF	0,801	0,199	0,525	0,475

Werden die Copolymerzusammensetzungen gegen die Monomerzusammensetzungen aufgetragen (Abb. 6.8 und Abb. 6.9), ergeben die Regressionsanpassungen der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.2) an die Messpunkte die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der Comonomeren ANE und FN (Tab. 6.4).

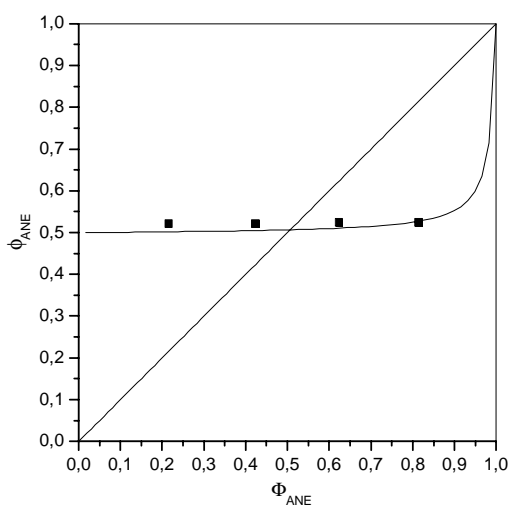


Abb. 6.8. Copolymerisationsdiagramm des Systems ANE/FN in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

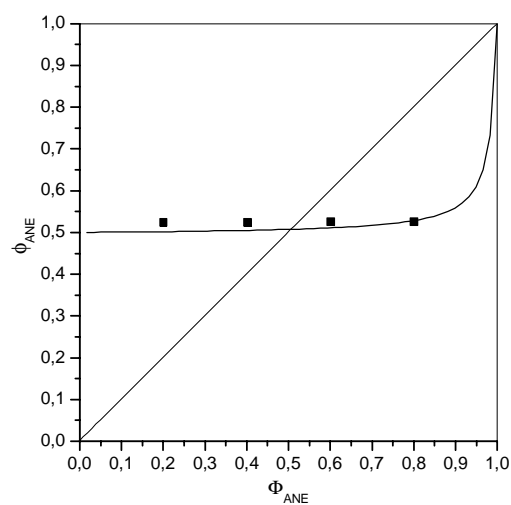


Abb. 6.9. Copolymerisationsdiagramm des Systems ANE/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 6.4. Copolymerisationsparameter des Systems ANE/FN in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

M ₁	M ₂	Lösungsmittel	r ₁	r ₂
ANE	FN	Acetonitril	0,026	0,000
ANE	FN	Chloroform	0,030	0,000

Während die Copolymerisationsparameter für FN beim System ANE/FN in beiden Lösungsmitteln Null sind, sind die ANE-Werte etwas größer als Null. Das ist auch in den Copolymerisationsdiagrammen deutlich zu erkennen. Die Kurven weichen vom streng alternierenden Verlauf ab, und die Copolymeren enthalten geringfügig mehr als 50 mol-% ANE-Monomereinheiten. Einerseits kann das durch die systematischen Messfehler bei der Mikroanalyse und bei der UV/VIS-Spektroskopie verursacht werden. Andererseits kann dies mit dem Penultimate-Modell erklärt werden. Ein vor dem ANE-Kettenende stehender FN-Baustein könnte die gelegentliche ANE-Anlagerung an das ~ANE-Makroradikal ermöglichen.

6.4 Terpolymerisation

Aus den Gehalten von ANE und FN lassen sich die Molenbrüche dieser Bausteine in den Terpolymeren berechnen (Gl. 6.3 - Gl. 6.6). Zusammen mit den Molenbrüchen der drei Monomeren in den Ausgangsmischungen sind sie in Tab. 6.5 und Tab. 6.6 wiedergegeben.

$$MSA(\text{Gew.}\%) = 100 - ANE(\text{Gew.}\%) - FN(\text{Gew.}\%) \quad \text{Gl. 6.3}$$

$$\phi_{ANE} = \frac{ANE(\text{Gew.}\%) / M_{ANE}}{ANE(\text{Gew.}\%) / M_{ANE} + MSA(\text{Gew.}\%) / M_{MSA} + FN(\text{Gew.}\%) / M_{FN}} \quad \text{Gl. 6.4}$$

$$\phi_{MSA} = \frac{MSA(\text{Gew.}\%) / M_{MSA}}{ANE(\text{Gew.}\%) / M_{ANE} + MSA(\text{Gew.}\%) / M_{MSA} + FN(\text{Gew.}\%) / M_{FN}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

$$\phi_{FN} = \frac{FN(\text{Gew.}\%) / M_{FN}}{ANE(\text{Gew.}\%) / M_{ANE} + MSA(\text{Gew.}\%) / M_{MSA} + FN(\text{Gew.}\%) / M_{FN}} \quad \text{Gl. 6.6}$$

$M_{MSA}, M_{ANE}, M_{VIBE}$

Molmassen der Monomeren MSA, ANE und VIBE

$ANE(\text{Gew.}\%), MSA(\text{Gew.}\%), FN(\text{Gew.}\%)$

ANE-, MSA- und FN-Gehalte in den Polymeren (Gew.-%)

$ANE(\text{Gew.}\%)$

$\phi_{ANE}, \phi_{MSA}, \phi_{FN}$

Molenbruch des ANE-, MSA- und FN-Bausteins in den Polymeren

Tab. 6.5. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/FN in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	ϕ_{ANE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}
AMF244_ACN	0,195	0,404	0,401	0,493	0,404	0,103
AMF433_ACN	0,393	0,305	0,302	0,452	0,448	0,100
AMF514_ACN	0,493	0,102	0,405	0,545	0,214	0,241
AMF523_ACN	0,493	0,204	0,303	0,529	0,351	0,120
AMF532_ACN	0,492	0,305	0,202	0,488	0,436	0,076
AMF541_ACN	0,492	0,407	0,101	0,475	0,489	0,036
AMF622_ACN	0,593	0,204	0,203	0,499	0,396	0,105
AMF811_ACN	0,795	0,103	0,102	0,520	0,378	0,103

Tab. 6.6. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	ϕ_{ANE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}
AMF244_CF	0,209	0,401	0,390	0,432	0,468	0,100
AMF433_CF	0,413	0,298	0,290	0,483	0,416	0,101
AMF514_CF	0,515	0,099	0,386	0,586	0,169	0,245
AMF523_CF	0,514	0,198	0,288	0,424	0,461	0,115
AMF532_CF	0,512	0,296	0,192	0,503	0,421	0,076
AMF541_CF	0,511	0,393	0,096	0,463	0,501	0,036
AMF622_CF	0,613	0,196	0,191	0,488	0,408	0,105
AMF811_CF	0,808	0,097	0,095	0,508	0,390	0,102

Mit den Werten in *Tab. 5.2*, *Tab. 5.3*, *Tab. 6.3*, *Tab. 6.5* und *Tab. 6.6* lassen sich die Slocombe-Diagramme des Systems ANE/MSA/FN in Acetonitril und Chloroform darstellen (*Abb. 6.10* und *Abb. 6.11*).

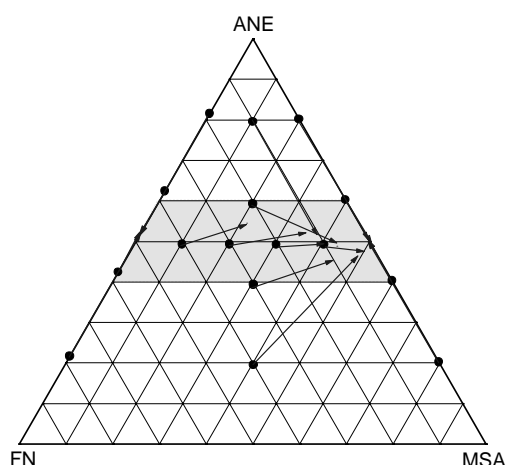


Abb. 6.10. Slocombe-Diagramm des Systems ANE/MSA/FN in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

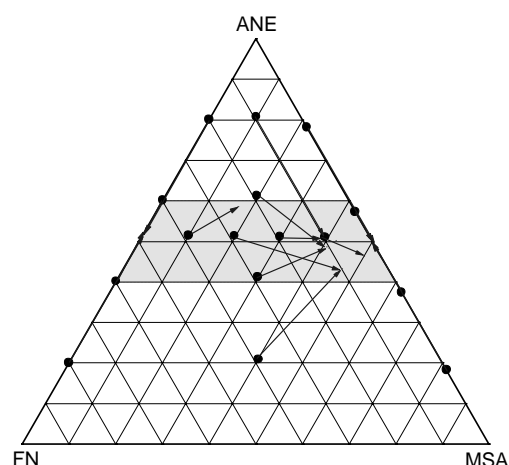


Abb. 6.11. Slocombe-Diagramm des Systems ANE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Bei Berücksichtigung der Messfehler darf man sagen, dass die Polymerisationen des Systems ANE/MSA/FN sowohl in Acetonitril als auch in Chloroform alternierend zwischen ANE- und MSA/FN-Monomeren erfolgen. Die entstandenen Terpolymeren bestehen zu jeweils etwa 50 mol-% Akzeptor- und 50 mol-% Donatormonomereinheiten.

6.4.1 Terminal-Modell und Penultimate-Modell

Zur Behandlung nach dem Terminal-Modell und dem Penultimate-Modell werden die Molverhältnisse von MSA zu FN in den Polymeren gegen die in den Monomermischungen (Tab. 6.7) aufgetragen (Abb. 6.12 und Abb. 6.13). Durch Regressionsanpassungen der Terpolymerisationsgleichungen nach beiden Modellen (Gl. 2.19 und Gl. 2.35) an die Messpunkte ergeben sich die relativen Reaktivitäten der beiden Akzeptoren (Tab. 6.8).

Tab. 6.7. Einbauverhältnisse der beiden Akzeptormonomeren bei der Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/FN in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	$\Phi_{\text{MSA}}/\Phi_{\text{FN}}$	$\phi_{\text{MSA}}/\phi_{\text{FN}}$	Probe	$\Phi_{\text{MSA}}/\Phi_{\text{FN}}$	$\phi_{\text{MSA}}/\phi_{\text{FN}}$
AMF244_ACN	1,007	3,921	AMF244_CF	1,028	4,660
AMF433_ACN	1,007	4,501	AMF433_CF	1,028	4,123
AMF514_ACN	0,252	0,886	AMF514_CF	0,257	0,687
AMF523_ACN	0,672	2,924	AMF523_CF	0,685	4,007
AMF532_ACN	1,511	5,770	AMF532_CF	1,542	5,535
AMF541_ACN	4,029	13,652	AMF541_CF	4,112	14,045
AMF622_ACN	1,007	3,771	AMF622_CF	1,028	3,900
AMF811_ACN	1,007	3,670	AMF811_CF	1,028	3,810

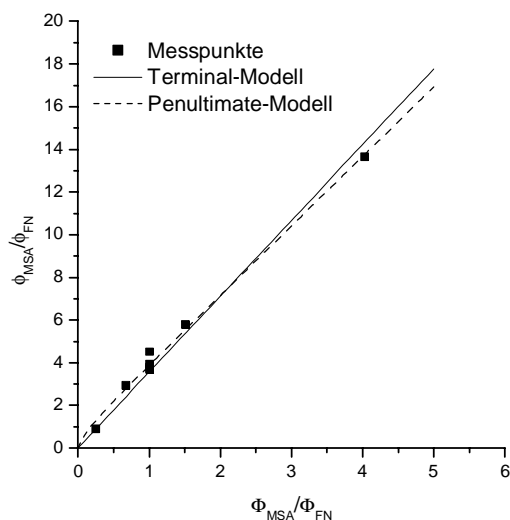


Abb. 6.12. Terminal- und Penultimate-Modell für das System ANE/MSA/FN in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

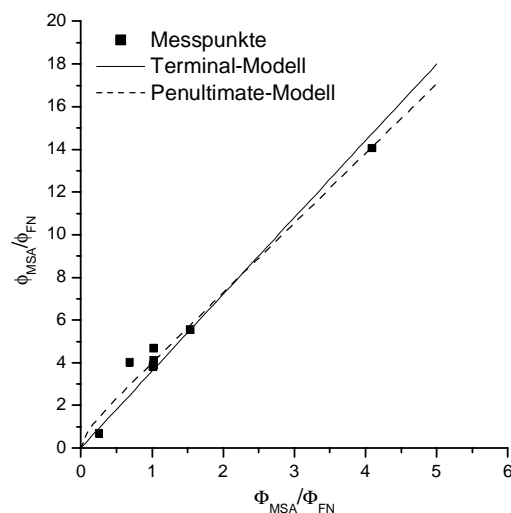


Abb. 6.13. Terminal- und Penultimate-Modell für das System ANE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 6.8. Relative Reaktivitäten und Reaktivitätsverhältnisse von MSA und FN beim System ANE/MSA/FN in Acetonitril und in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	$R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	$R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}}$	$R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}}$
Acetonitril	3,551	3,251	10,353
Chloroform	3,602	3,260	15,512

In beiden Lösungsmitteln wird bei gleichen Konzentrationen MSA etwa 3,5 mal schneller als FN ins Terpolymere eingebaut. Die Terpolymerisationen zeigen einen deutlichen Penultimate-Effekt: Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt FN als vorletzter Kettenbaustein die Anlagerung von MSA an das ANE-Makroradikal. Dagegen begünstigt MSA als vorletzte Ketteneinheit die Anlagerung von FN nur geringfügig. Die Abweichungen des Polymerkettenaufbaus vom strengen Alternieren (Abb. 6.10 und Abb. 6.11) könnten auch mit dem Penultimate-Effekt erklärt werden: Z.B. könnte ein vor einem ANE-Kettenende stehender Akzeptor-Baustein die gelegentliche Anlagerung von einem anderen ANE-Molekül an das Kettenende ermöglichen, obwohl ANE selbst gar nicht homopolymerisierbar ist. Zur quantitativen Untersuchungen des Penultimate-Effekts sind zahlreiche Versuche unter Ausschluss von Messfehlern notwendig. Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

6.4.2 Komplex-Modell

Mit den Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 der Komplexe $C_I(\text{MSA}/\text{ANE})$ und $C_{II}(\text{FN}/\text{ANE})$ und den Monomerkonzentrationen von ANE, MSA und FN lassen sich die Komplexkonzentrationen $[C_I]$ und $[C_{II}]$ in den Ausgangsmonomermischungen nach Gl. 2.37 und Gl. 2.38 berechnen (Tab. 6.9 und Tab. 6.10).

Tab. 6.9. Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Acetonitril ($K_1(\text{MSA}/\text{ANE}) = 0,03405 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{FN}/\text{ANE}) = 0,01451 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN nach dem Komplex-Modell

Probe	$[C_I]$ [mol/L]	$[C_{II}]$ [mol/L]	Φ_{C_I}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}	ϕ_{C_I}
AMF244_ACN	$1,574 \cdot 10^{-2}$	$6,659 \cdot 10^{-3}$	0,703	0,404	0,103	0,797
AMF433_ACN	$2,361 \cdot 10^{-2}$	$9,989 \cdot 10^{-3}$	0,703	0,448	0,100	0,818
AMF514_ACN	$9,838 \cdot 10^{-3}$	$1,665 \cdot 10^{-2}$	0,371	0,214	0,241	0,470
AMF523_ACN	$1,968 \cdot 10^{-2}$	$1,249 \cdot 10^{-2}$	0,612	0,351	0,120	0,745
AMF532_ACN	$2,951 \cdot 10^{-2}$	$8,324 \cdot 10^{-3}$	0,780	0,436	0,076	0,852
AMF541_ACN	$3,935 \cdot 10^{-2}$	$4,162 \cdot 10^{-3}$	0,904	0,489	0,036	0,932
AMF622_ACN	$2,361 \cdot 10^{-2}$	$9,989 \cdot 10^{-3}$	0,703	0,396	0,105	0,790
AMF811_ACN	$1,574 \cdot 10^{-2}$	$6,659 \cdot 10^{-3}$	0,703	0,378	0,103	0,786

Tab. 6.10. Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform ($K_1(\text{MSA}/\text{ANE}) = 0,08584 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{FN}/\text{ANE}) = 0,08267 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN nach dem Komplex-Modell

Probe	$[C_I]$ [mol/L]	$[C_{II}]$ [mol/L]	Φ_{C_I}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}	ϕ_{C_I}
AMF244_CF	$4,140 \cdot 10^{-2}$	$3,879 \cdot 10^{-2}$	0,5163	0,468	0,100	0,823
AMF433_CF	$6,210 \cdot 10^{-2}$	$5,818 \cdot 10^{-2}$	0,5163	0,416	0,101	0,805
AMF514_CF	$2,588 \cdot 10^{-2}$	$9,697 \cdot 10^{-2}$	0,2106	0,169	0,245	0,407
AMF523_CF	$5,175 \cdot 10^{-2}$	$7,273 \cdot 10^{-2}$	0,4157	0,461	0,115	0,800
AMF532_CF	$7,763 \cdot 10^{-2}$	$4,849 \cdot 10^{-2}$	0,6155	0,421	0,076	0,847
AMF541_CF	$1,035 \cdot 10^{-1}$	$2,424 \cdot 10^{-2}$	0,8102	0,501	0,036	0,934
AMF622_CF	$6,210 \cdot 10^{-2}$	$5,818 \cdot 10^{-2}$	0,5163	0,408	0,105	0,796
AMF811_CF	$4,140 \cdot 10^{-2}$	$3,879 \cdot 10^{-2}$	0,5163	0,390	0,102	0,792

Wenn man von einem binären System aus den beiden Komplexen C_I und C_{II} ausgeht, kann der Molenbruch des Komplexes C_I im Monomeransatz und im Polymeren leicht aus den Komplexkonzentrationen und den Polymerzusammensetzungen berechnet werden (Gl. 6.7):

$$\phi_{C_I} = \frac{\phi_{MSA}}{\phi_{MSA} + \phi_{FN}}$$

Gl. 6.7

Die zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplex-Monomeren nach Kelen-Tüdös verwendeten Daten sind in Tab. 6.11 und Tab. 6.12 zusammengestellt; damit wurde η gegen ξ aufgetragen (Abb. 6.14 und Abb. 6.15).

Tab. 6.11. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 1,606$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
AMF244_ACN	2,364	3,921	1,761	1,425	0,470	0,581
AMF433_ACN	2,364	4,501	1,838	1,241	0,436	0,646
AMF514_ACN	0,591	0,886	-0,076	0,394	0,197	-0,038
AMF523_ACN	1,576	2,924	1,037	0,849	0,346	0,422
AMF532_ACN	3,545	5,770	2,931	2,178	0,576	0,774
AMF541_ACN	9,454	13,652	8,762	6,548	0,803	1,075
AMF622_ACN	2,364	3,771	1,737	1,482	0,480	0,562
AMF811_ACN	2,364	3,670	1,720	1,522	0,487	0,550

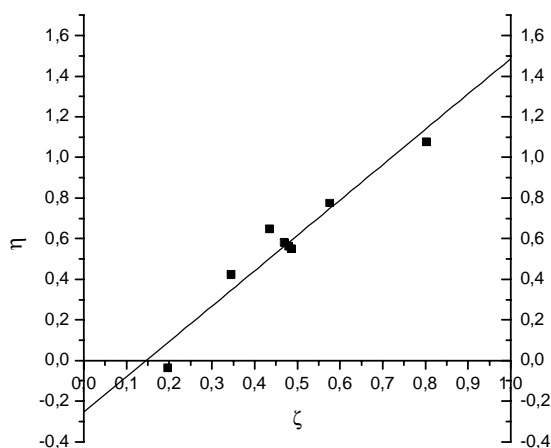


Abb. 6.14. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 6.12. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 0,367$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
AMF244_CF	1,067	4,660	0,838	0,244	0,400	1,370
AMF433_CF	1,067	4,123	0,808	0,276	0,429	1,256
AMF514_CF	0,267	0,687	-0,122	0,104	0,220	-0,258
AMF523_CF	0,712	4,007	0,534	0,126	0,256	1,081
AMF532_CF	1,601	5,535	1,312	0,463	0,558	1,580
AMF541_CF	4,269	14,045	3,965	1,298	0,779	2,381
AMF622_CF	1,067	3,900	0,794	0,292	0,443	1,203
AMF811_CF	1,067	3,810	0,787	0,299	0,449	1,181

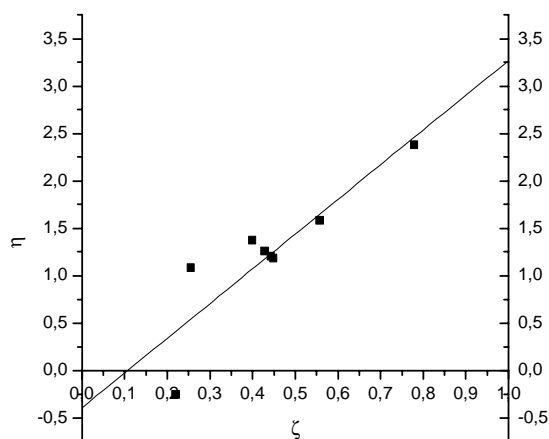


Abb. 6.15. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 6.13. Copolymerisationsparameter nach dem CT-Komplex-Modell für das System ANE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Acetonitril und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	K_1 [L/mol]	K_2 [L/mol]	r_I	r_{II}	R_I	R_{II}
Acetonitril	0,03405	0,01451	1,493	0,253	3,504	0,108
Chloroform	0,08584	0,08267	3,270	0,145	3,393	0,140

Die Ergebnisse in Tab. 6.13 zeigen, dass für das System C_I/C_{II} gilt: $r_I > 1$ und $r_{II} < 1$. Der Komplex C_I reagiert mit sich selbst stärker als mit C_{II} . Der Komplex C_{II} bevorzugt dagegen das Kreuzwachstum mit C_I . Als Endeffekt wird bei gleichen Konzentrationen C_I stärker als C_{II} ins Polymere eingebaut. Das ist in den beiden Copolymerisationsdiagrammen der Komplexe (Abb. 6.16 und Abb. 6.17) deutlich zu erkennen.

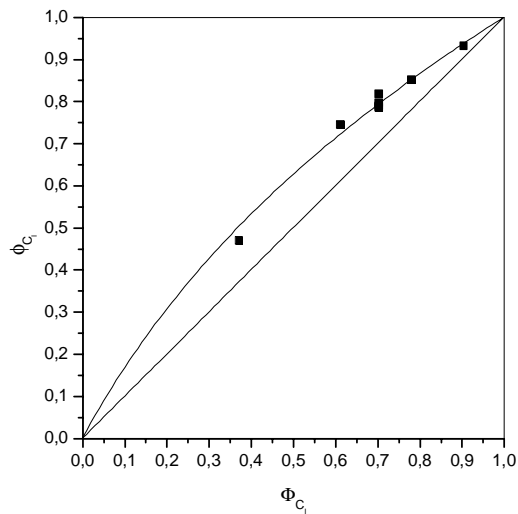


Abb. 6.16. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{MSA/ANE})/C_{II}(\text{FN/ANE})$ in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

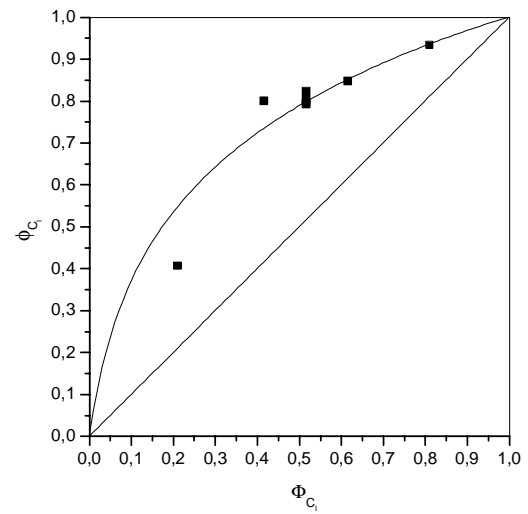


Abb. 6.17. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{MSA/ANE})/C_{II}(\text{FN/ANE})$ in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Auch beim Komplex-Modell kann man aus den Copolymerisationsparametern der beiden Komplexe r_I und r_{II} mit bekannten Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 die Copolymerisationsparameter der beiden Akzeptormonomeren R_I und R_{II} (Tab. 6.13) berechnen (Gl. 2.41 und Gl. 2.42). Hierbei wird der Einbau von M_2 und M_3 als eine binäre Copolymerisation behandelt, weil in diesem Fall ist der Molenbruch von M_1 immer 0,5 ist. Die entsprechenden Quasicopolymerisationsdiagramme im Bezug auf die beiden Akzeptormonomeren nach dem Komplex-Modell (Gl. 2.43), dem Terminal-Modell (Gl. 2.19) und dem Penultimate-Modell (Gl. 2.35) werden in Abb. 6.18 und Abb. 6.19 gezeigt. Eine Aussage, welches Modell die Polymerisation besser beschreibt, ist aus den Zusammensetzungen jedoch nicht zu treffen.

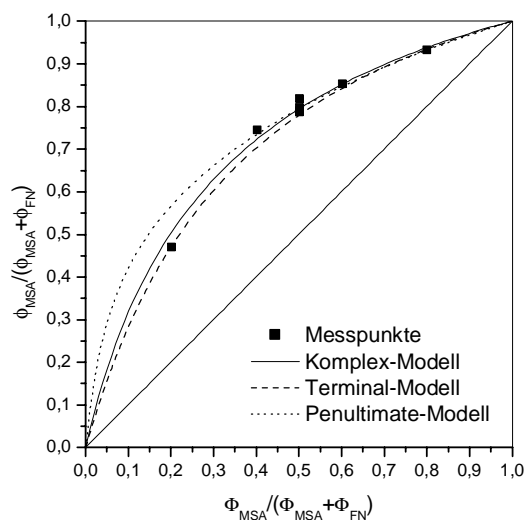


Abb. 6.18. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (ANE)/MSA/FN in Acetonitril bei 60°C mit AIBN als Initiator

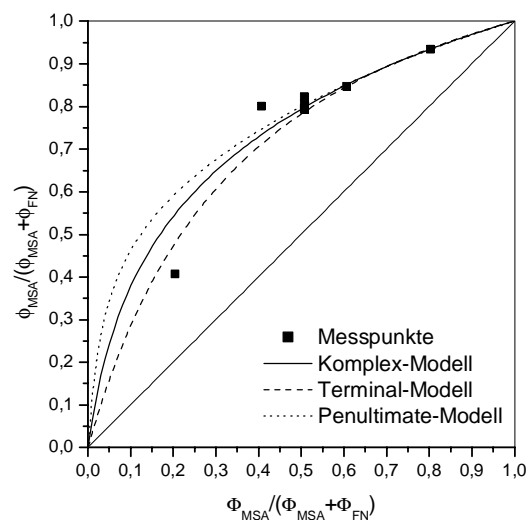


Abb. 6.19. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (ANE)/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

6.5 Diskussion

Die Polymerisation des Systems ANE/MSA/FN verhält sich in Acetonitril und Chloroform sehr ähnlich. Obwohl ANE selbst nicht homopolymerisierbar ist, zeigt es im System ANE/FN einen Copolymerisationsparameter deutlich größer als Null. Das resultierende Copolymer ist nicht streng alternierend gebaut. Die Abweichungen könnten mit dem Penultimate-Effekt erklärt werden: Z.B. könnte ein vor einem ANE-Kettenende stehender Akzeptor-Baustein die gelegentliche Anlagerung von einem anderen ANE-Molekül an das Kettenende ermöglichen, obwohl ANE selbst gar nicht homopolymerisierbar ist. Zur quantitativen Untersuchung des Penultimate-Effekts sind zahlreiche Versuche unter Ausschluss von Messfehlern notwendig. Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Im ternären System ist MSA reaktiver als FN gegenüber dem ANE-Makroradikal in beiden Lösungsmitteln. Das könnte daran liegen, dass die trans-Konfiguration der C=C-Doppelbindung in FN eine stärkere sterische Störung verursacht als die cis-Konfiguration in MSA. Die Untersuchungen des selben Systems in Tetrahydrofuran und 1,2-Dichlorethan führten zu ähnlichen Ergebnissen (Tab. 6.14).

Tab. 6.14. Relative Reaktivitäten und Reaktivitätsverhältnisse von MSA und FN des Systems ANE/MSA/FN in THF und 1,2-Dichlorethan bei 60°C mit AIBN als Initiator (Literaturwerte⁶¹⁾)

Lösungsmittel	$R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	$R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}}$	$R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}}$
Tetrahydrofuran	4,34	4,58	2,25
1,2-Dichlorethan	3,57	3,34	10,14

Nur die Penultimate-Effekte sind in THF anders als in den anderen drei Lösungsmitteln. In Acetonitril, Chloroform und 1,2-Dichlorethan ist $R_2^p < R_{23} < R_3^p$ und im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt der vor dem ANE-Kettenende stehende MSA- bzw. FN-Baustein die Anlagerung des anderen Akzeptormonomeren an das ANE-Makroradikal. In THF ist dagegen $R_3^p < R_{23} < R_2^p$; im Vergleich zum Terminal-Modell wird die Bildung von ~MSA-ANE-MSA bzw. ~FN-ANE-FN begünstigt.

In Acetonitril und in Chloroform hat der Komplex $C_I(\text{MSA/ANE})$ eine größere Komplexbildungskonstante als der Komplex $C_{II}(\text{FN/ANE})$. In THF haben die Monomeren FN und ANE dagegen größeres Komplexbildungsvermögen. Die in allen drei Lösungsmitteln gefundene höhere Reaktivität von MSA als von FN spricht dafür, dass es zwischen den Komplexbildungskonstanten und den Reaktivitäten der beiden Akzeptormonomeren gegenüber ANE-Radikal keinen einfachen Zusammenhang gibt.

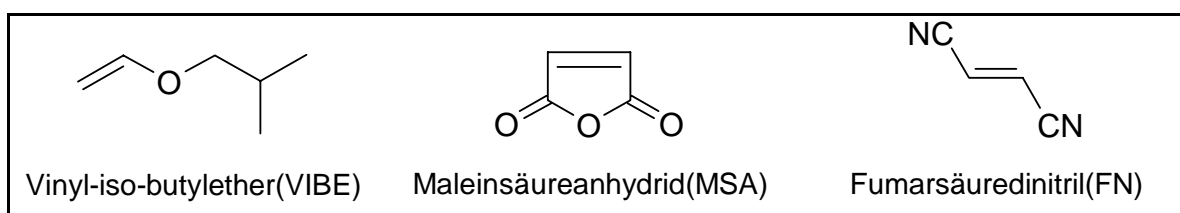
Die Untersuchung des Systems ANE/MSA/FN in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt ebenso wie beim System MSA/ANE/VIBE, dass die Terpolymerisation zwischen nicht homopolymerisierbaren Monomeren aus den Gruppen der Akzeptoren und der Donatoren zu weitgehend alternierenden Terpolymeren führt. Dieses Ergebnis kann sowohl durch das Kreuzwachstum zwischen Akzeptor- und Donatormonomeren als auch durch die Polymerisation von vorher gebildeten CT-Komplexen erklärt werden. Vermutet sind beide Spezies (freie Monomere und CT-Komplexe) gleichzeitig am Polymerisationsprozess beteiligt. Allein durch die Untersuchung der Beziehung zwischen Polymer- und Monomerzusammensetzung lassen sich die Anteile der beiden Möglichkeiten jedoch nicht bestimmen. Dazu wären kinetische Untersuchungen notwendig. Wegen des sehr großen Zeitaufwands wurden solche Versuche nur bei ausgewählten Systemen durchgeführt (**Kapitel 7 und 8**).

Die Genauigkeiten und Zuverlässigkeiten der ermittelten Copolymerisationsparameter beruhen auf den Bestimmungen der Zusammensetzungen der Ausgangsmonomermischungen und der Polymeren. Die Hauptfehler bei den Monomer-mischungen kommen aus den Ungenauigkeiten der Einwaagen und aus den Fehlern beim Ansetzen der Lösungen. Die Methoden zur Bestimmung der Polymerzusammen-

setzungen wie z.B. Mikroanalyse, UV-Spektroskopie und Titration sind außer dem Einwaagefehler noch mit den eigenen Messfehlern behaftet. Die relativen Fehler betragen oft bis zu einiger Prozent. Alle diese Fehler addieren sich und werden auf die Endergebnisse übertragen. Fehlerberechnungen sind daher sehr unsicher und wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Bei den Auswertungen in dieser Arbeit wurden für die Zusammensetzungen und die Copolymerisationsparameter Werte bis zur dritten Dezimalstelle erhalten, weil die Copolymerisationsparameter oft sehr klein sind. Tatsächlich sind die Copolymerisationsparameter höchstens bis zur zweiten Dezimalstelle zuverlässig und im Falle der Copolymerisation von nicht oder kaum homopolymerisierbaren Monomeren sind dann die Copolymerisationsparameter praktisch Null.

7 Terpolymerisation von Vinyl-iso-butylether, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredinitril in Tetrahydrofuran, Chloroform und in Masse

Die Copolymerisationen von Vinyl-iso-butylether (VIBE), Maleinsäureanhydrid (MSA) und Fumarsäuredinitril (FN) waren bereits in anderen Systemen (s. **Kapitel 5** und **6**) untersucht. Sie bilden zusammen ein weiteres System aus einem Donator und zwei Akzeptoren ($\text{VIBE} = \text{M}_1$, $\text{MSA} = \text{M}_2$, $\text{FN} = \text{M}_3$). Gegenüber der in **Kapitel 6** untersuchten Kombination wird hier das Donatormonomere ANE gegen VIBE ausgetauscht. Dadurch lässt sich der Donatoreffekt auf das Polymerisationsverhalten der beiden Akzeptormonomeren in einem Terpolymerisationssystem untersuchen. Aus VIBE und MSA sowie VIBE und FN bilden sich CT-Komplexe, die ebenso wie freie Monomere am Polymerisationsprozess beteiligt sein können. Der Beitrag der Komplexe wurde durch kinetische Untersuchungen bestimmt.



7.1 Herstellung der Polymeren

Zur Polymerisation des Systems VIBE/MSA/FN in THF wurden zuerst die Stammlösungen der Monomeren (2,5 mol/L) in verschiedenen Verhältnissen in Schlenkrohren gemischt und mit jeweils 1 mL AIBN-Stammlösung versetzt. Das gesamte Volumen betrug 21,0 mL. Zur Untersuchung des Systems in Chloroform wurde nur AIBN als Stammlösung angesetzt. MSA und FN wurden direkt in die Schlenkrohre eingewogen, da sie sich beim Pipetieren leicht aus der konzentrierten Stammlösung abscheiden. Zum Schluss wurde jedem Schlenkrohr 20 mL Chloroform und 1 mL AIBN-Stammlösung zugesetzt. Zur Untersuchung der Polymerisation in Masse wurden alle Monomeren und AIBN direkt in die Schlenkrohre eingewogen. Die Polymerisationsmischungen enthielten im Falle der Lösungspolymerisation 10^{-3} mol/L AIBN, für die Polymerisation in Masse betrug das Molverhältnis von AIBN zu den Monomeren 1:1500. Die Monomermischungen wurden dreimal entgast und mit Stickstoff begast. Die Polymerisationen dauerten bei 60°C von 25 min bis 2,5 h, bis sie zum Abbruch in Eiswasser gekühlt wurden. Die Lösungen der Monomermischungen in THF und Chloroform waren am Anfang klar und farblos. Im Lauf der Polymerisation verfärbten sie etwas bräunlich. In Chloroform als Lösungsmittel war eine leichte Phasentrennung zu erkennen. Die Polymerisation in Masse verlief heterogen. Obwohl die Monomermischungen bis auf eine Ausnahme mit viel überschüssigem FN bei

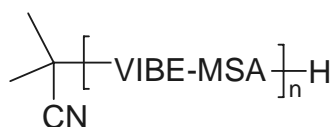
60°C flüssig sind, blieben sie aber zweiphasig. Die Polymerisation in Masse verlief viel schneller als in Lösung, da die Monomerkonzentration viel höher als in Lösung war. Die Polymerisationsmischungen aus den Versuchen in Masse wurden in 20 mL THF gelöst und anschließend wie bei der Polymerisation in Lösung behandelt. Zur kinetischen Untersuchung des Systems in THF und CHCl_3 wurden die Monomeren und AIBN zuerst als Stammlösungen angesetzt und dann in bestimmten Verhältnissen gemischt, damit konstante Monomerverhältnisse X und Initiatorkonzentrationen $[\text{AIBN}]$ besser gewährleistet sein können. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten ließen sich dilatometrisch oder gravimetrisch bestimmen.

7.2 Charakterisierung der Polymeren

Die Charakterisierung der Polymeren aus dem System VIBE/MSA/FN konzentrierte sich auf die Bestimmung ihrer Zusammensetzung durch Mikroanalyse und Hydrolyse-Titration. Die Untersuchungen für Kettenstruktur wurden mit Hilfe von MALDI-TOF, FTIR und NMR durchgeführt. Die GPC-Messungen lieferten Molekulargewichte und deren Verteilungen. Durch TGA- und DSC-Untersuchungen wurden die Zersetzungstemperaturen und die Glasktemperaturen ermittelt. Weder die binären Copolymeren noch die Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN sind UV/VIS aktiv.

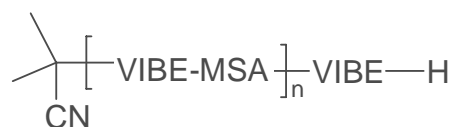
7.2.1 MALDI-TOF

Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass die Co- und Terpolymerisationen zwischen nicht homopolymerisierbaren Donator- und Akzeptormonomeren alternierend verlaufen. Die Zusammensetzung der entstandenen Polymeren aus 50 mol-% Donator- und 50 mol-% Akzeptormonomerbausteinen liefert jedoch keinen sicheren Beweis für die alternierende Struktur. Eine zuverlässige Bestätigung dafür lässt sich aber durch MALDI-TOF-Untersuchungen erhalten. Die entstandenen Polymerketten unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anzahl der Monomerbaueinheiten. Mit MALDI-TOF können die Molmassen der einzelnen Kette bestimmt werden. Die Differenz von benachbarten Molmassenpeaks ergibt die Molmasse der bei Wachstum angelagerten Baueinheiten. In Abb. 7.1 zeigt Poly(VIBE-MSA) eine Molmassenverteilung mit Doppelpeaks und jeweils gleichen Peakabständen. Die Signale der Molmassenpeaks in zwei Gruppen besitzen je einen Abstand von 198 Dalton, was der Molmassensumme von VIBE ($M_{\text{VIBE}} = 100,16$) und MSA ($M_{\text{MSA}} = 98,06$) entspricht. Die sich wiederholende Baueinheit in der Polymerkette ist daher VIBE-MSA, mit dem das Polymerelement alternierend aus VIBE und MSA aufgebaut wird. Von den beiden Peaksgruppen können die Polymerkettenstrukturen mit Hilfe der gegebenen Molmassen von VIBE, MSA und vom AIBN-Rest ermittelt werden:



(I)

oder



(II)

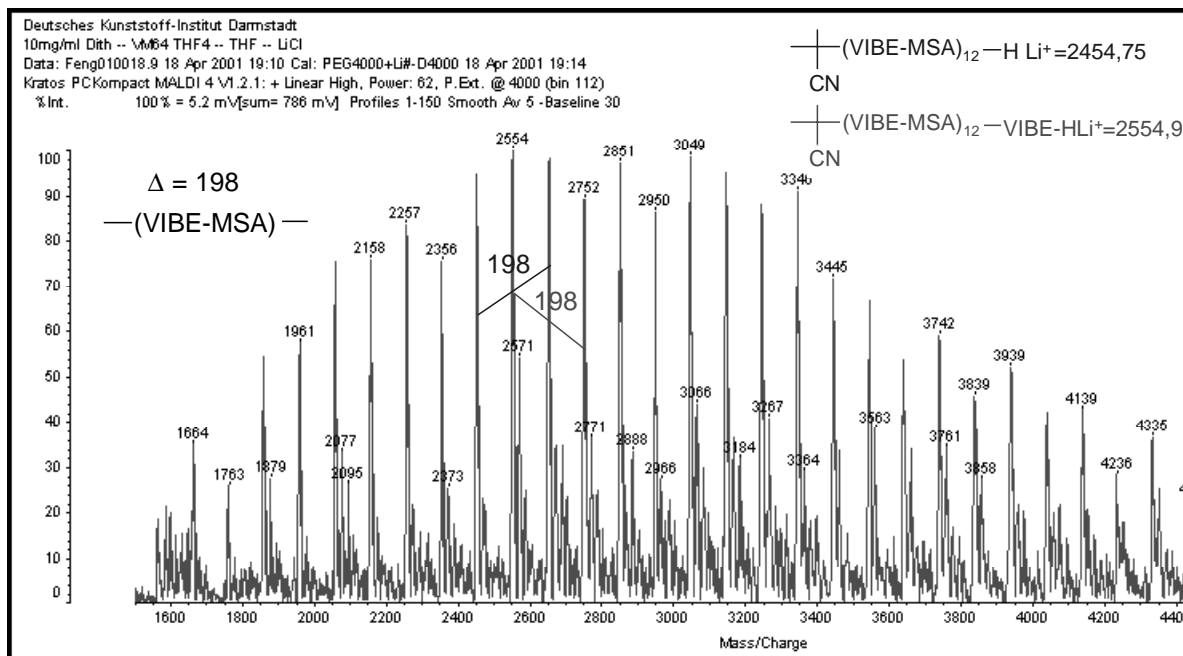


Abb. 7.1. MALDI-TOF-Messung des in THF hergestellten Poly(VIBE-MSA)

Im Gegensatz zum Poly(VIBE-MSA) liegen alle Molmassenpeaks für das Copolymere Poly(VIBE-FN) im MALDI-TOF-Spektrum (Abb. 7.2) mit gleichen Abständen von 178 Dalton auseinander. 178 entspricht wieder der Molmasse des sich wiederholenden Kettenbausteins FN-VIBE ($M_{\text{FN}} = 78,07$). Auch hier kann auf die Polymerkettenstruktur zurückgerechnet werden:



(III)

oder



(IV)

Im ersten Fall (III) wird das Kettenwachstum durch die Übertragung mit dem Lösungsmittel THF gestartet. Im zweiten Fall (IV) resultiert die Polymerkette aus einem Kombinationsabbruch zwischen zwei Makroradikalen. Mit MALDI-TOF allein lässt sich die tatsächliche Struktur nicht sicher erkennen, da der THF-Rest (71,11) und AIBN-Rest (68,11) massengemäß nur gering verschieden sind.

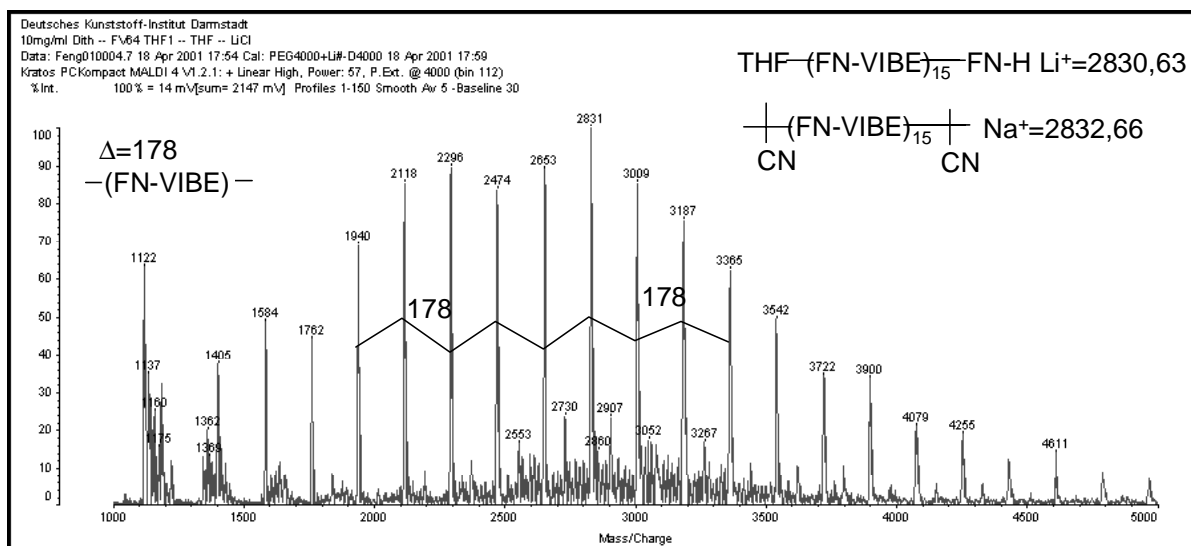


Abb. 7.2. MALDI-TOF-Messung des in THF hergestellten Poly(VIBE-FN)

Aus den MALDI-TOF-Messungen ist aber eindeutig zu sehen, dass die binären Copolymeren Poly(VIBE-MSA) und Poly(VIBE-FN) aus dem System VIBE/MSA/FN alternierend aus Donator- und Akzeptormonomereinheiten aufgebaut sind. Während die Strukturen I und IV entweder durch Kreuz-Verknüpfung zwischen Akzeptor und Donator nach dem Freimonomer-Modell oder durch die Homopolymerisation von vorher gebildeten CT-Komplexen nach dem Komplex-Modell erhalten werden können, lassen sich die Kettenstrukturen II und III mit unterschiedlicher Zahl von Akzeptoren und Donatoren nur mit dem Freimonomer-Modell oder mit dem Modell der gleichzeitigen Beteiligung von freien Monomeren und CT-Komplexen erklären.

Der Kettenaufbau der Terpolymeren ist viel komplizierter als der von binären Copolymeren. Die zahlreichen Einbaumöglichkeiten der drei Monomeren mit nur geringfügig unterschiedlichen Molmassen ergeben zu viele Massen/Ladungs-Peaks im MALDI-TOF-Diagramm, die nicht sicher zuzuordnen sind. Die MALDI-TOF-Untersuchungen der Terpolymeren werden hier daher nicht diskutiert.

7.2.2 FTIR-Spektroskopie

Terpolymere des Systems VIBE/MSA/FN lassen sich im IR-Spektrum durch das Auftreten der Valenzschwingung der O-CH₃-Etherbindung von VIBE, der Anhydridgruppe von MSA und der Nitrilgruppe von FN charakterisieren. Als Beispiel werden in Abb. 7.3 die FTIR-Spektren von ausgewählten Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN dargestellt. Das Doppelmaximum der Absorption bei 1783 cm⁻¹ und 1865 cm⁻¹ der Valenzschwingung der Carbonylgruppe von MSA ist bei Poly(VIBE-MSA) und Poly(VIBE-MSA-FN) deutlich zu sehen, aber nicht bei Poly(VIBE-FN). Im Gegensatz dazu ist die Absorption bei 2248 cm⁻¹ für die Nitrilgruppe charakteristisch und nur bei Poly(VIBE-FN)

und Poly(VIBE-MSA-FN) zu erkennen. Die Absorptionsbanden von 1378 cm^{-1} bis 1481 cm^{-1} zeigen die Existenz von VIBE ($-\text{CH}_3$ Deformationsschwingung); sie treten bei allen drei Polymeren auf. Die Valenzschwingung der Etherbindung zeigt sich bei 1097 cm^{-1} .

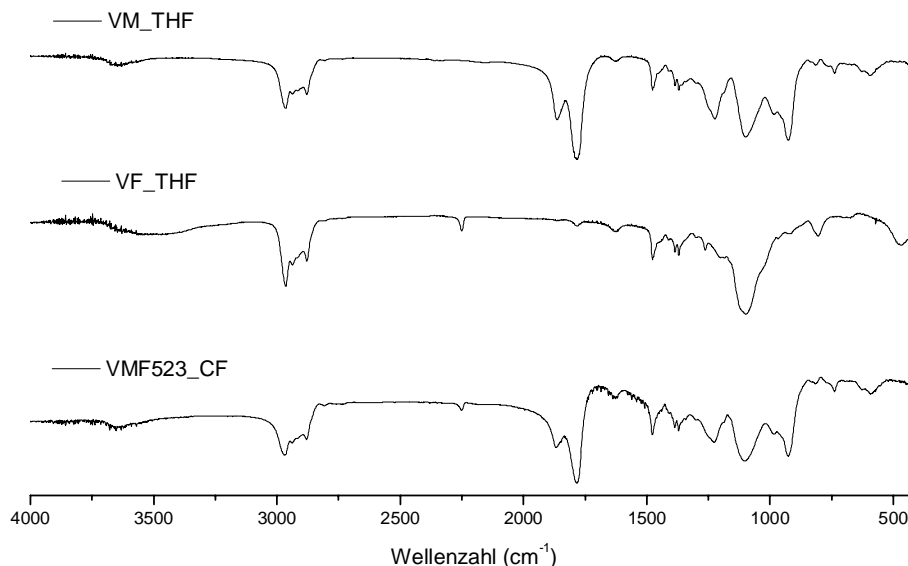


Abb. 7.3. FTIR-Spektren der Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (KBr-Pressling)

7.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN ist schwierig, weil die beiden Akzeptormonomeren MSA und FN im Vergleich zu dem Donatormonomeren VIBE zu wenige Protonen enthalten. Die Signale der chemischen Verschiebungen sind außerdem miteinander überlagert, was man in Abb. 7.4 - Abb. 7.6 deutlich erkennen kann. Die zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel THF und Chloroform oder die Polymerisation in Masse zeigen kaum Einfluss auf die Spektren der resultierenden Polymeren. Außer den Signalen der Protonen von nicht vollständig deuteriertem DMSO bei 2,5 ppm und von Wasserspuren im Lösungsmittel bei 3,36 ppm sind noch die Signale zwischen 0,5 ppm bis 1,0 ppm zu sehen, die die Existenz der Methylgruppe des VIBE bestätigen. Die Signale von 1,5 ppm bis 2,5 ppm stammen von den Protonen an der Seitenkette und an der Hauptkette des VIBE. Die Protonen von MSA und FN an der Hauptkette haben chemische Verschiebungen zwischen 3,5 ppm und 4,5 ppm. Das Signal bei 1,7 ppm führt zum AIBN-Rest her. Die Signale von den nicht polymerisierten MSA- und FN-Monomeren bei 6 – 7 ppm sind verschwunden.

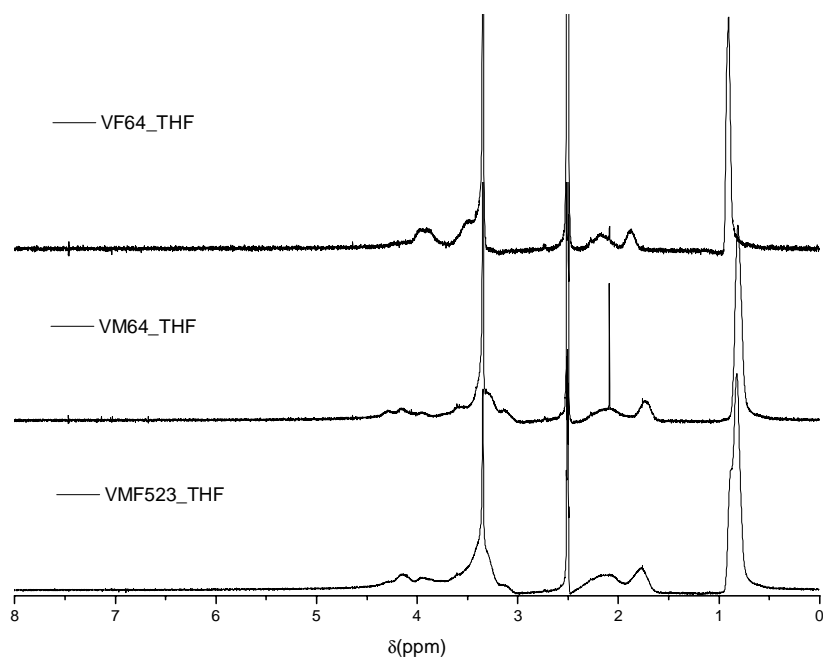


Abb. 7.4. ^1H -NMR-Spektren der in THF hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN

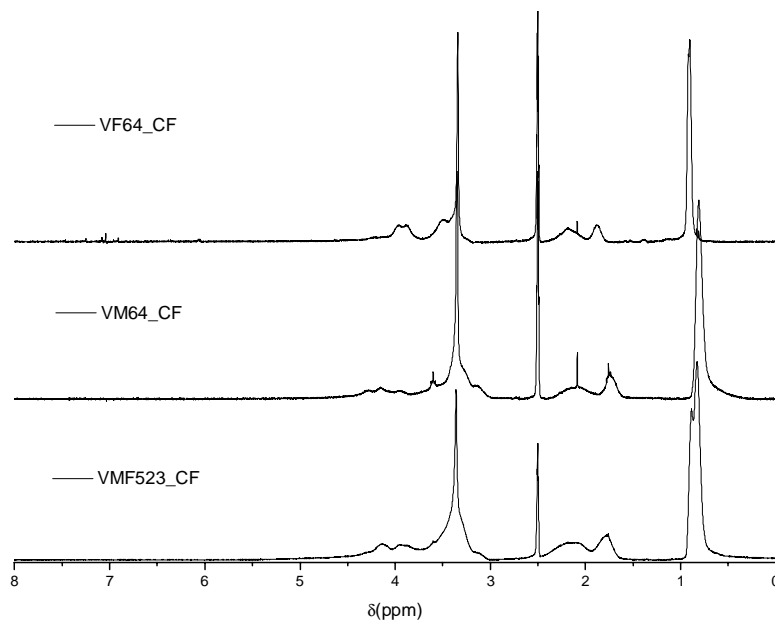


Abb. 7.5. ^1H -NMR-Spektren der in CHCl_3 hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN

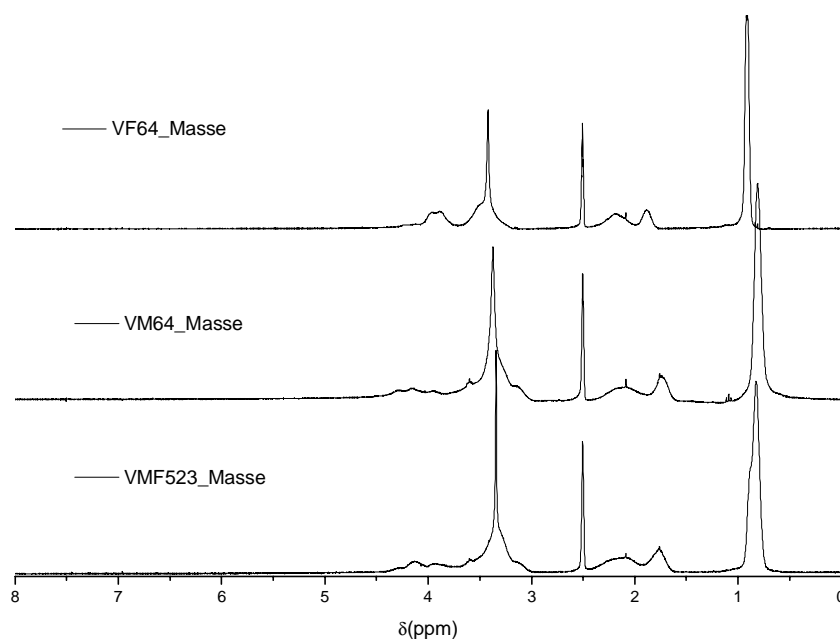


Abb. 7.6. ^1H -NMR-Spektren der in Masse hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN

7.2.4 DSC

Nach den DSC-Untersuchungen beträgt die Glasstemperatur von Poly(VIBE-FN) (VF64_CF) 103°C , von Poly(VIBE-MSA) (VM64_CF) 125°C und von Poly(VIBE-MSA-FN) (VMF523_CF) 114°C (Abb. 7.7). Während die Glasstemperaturen der beiden binären Copolymeren von den Monomerzusammensetzungen weitgehend unabhängig sind, steigt die Übergangstemperatur des Terpolymeren mit Zunahme des MSA-Anteils im Monomergemisch von 111°C (VMF514_CF) auf 119°C (VMF541_CF). Diese Glasstemperaturen sind niedriger als die der entsprechenden Polymeren aus dem System ANE/MSA/FN, weil der ANE-Baustein in Polymerketten viel größer und steifer als der VIBE-Baustein ist. Die VIBE-Einheit macht die C-C-Bindungen in der Hauptkette flexibler als die ANE-Einheit.

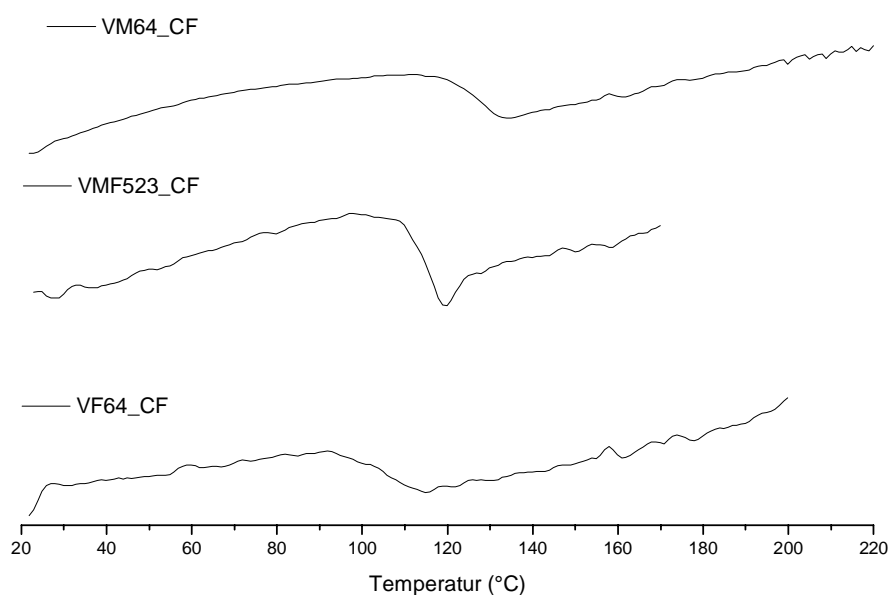


Abb. 7.7. DSC-Untersuchung der in CHCl_3 hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN

7.2.5 GPC

In CHCl_3 und THF führt die Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN zu relativ niedrigen Polymerisationsgraden; bei ähnlichen Monomierzusammensetzungen und Initiatorkonzentrationen hat das Terpolymere aus Chloroform ein höheres Molekulargewicht (Abb. 7.8) als das Terpolymere aus Tetrahydrofuran. Dieses Phänomen wurde bei unterschiedlichen Systemen und Monomeransätzen bestätigt. Chloroform ist ein bekanntes Kettenübertragungsmittel. Die Kettenübertragungsfähigkeit von THF wurde bislang nur selten untersucht^{81,82,83,84}. Im Falle von stark polaren Monomeren kann das aktive Radikal mit THF solvatisiert oder komplexiert werden. Dies ermöglicht eine Kettenübertragung mit THF. Der bei der MALDI-TOF-Untersuchung gefundene mögliche THF-Rest in den Poly(VIBE-FN)-Kette spricht für eine solche Übertragung. Hill et al.⁸⁵ fanden, dass bei radikalischen Homopolymerisationen von substituierten Maleimiden in THF die Radikal-Übertragung mit THF der entscheidende Schritt für Kettenstart ist.

Das in Masse entstandene Terpolymere hat eine breitere Molekulargewichtsverteilung, und seine GPC-Kurve weicht vom monomodalen Verlauf ab. Der Grund dürfte darin liegen, dass die Monomermischung zweiphasig ist und die Polymerisation heterogen verläuft.

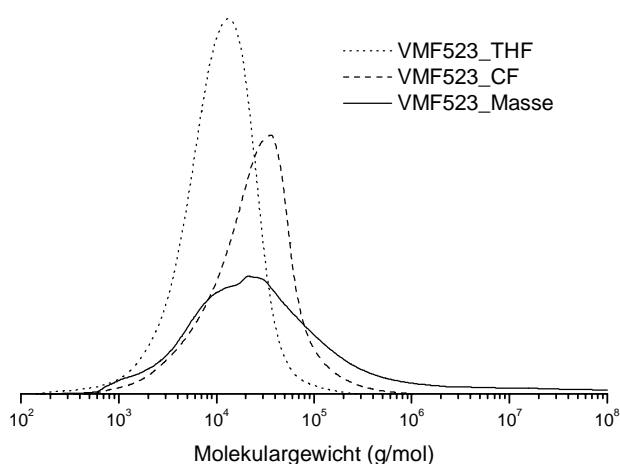


Abb. 7.8. GPC-Untersuchung der Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN

7.2.6 Hydrolyse-Titration

Alle Co- und Terpolymeren des Systems VIBE/MSA/FN sind in THF löslich. Die Bestimmung des MSA-Gehalts in den Polymeren kann deshalb leicht durch Hydrolyse-Titration durchgeführt werden. Die Titrationsergebnisse sind in *Tab. 7.1*, *Tab. 7.2* und *Tab. 7.3* zusammengestellt.

Tab. 7.1. MSA-Bestimmung in den Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in THF hergestellt) durch Hydrolyse-Titration

Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)	Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)
VMF1273_THF	0,1078	9,46	43,03	VM28_THF	0,1324	13,78	51,05
VMF244_THF	0,1833	15,02	40,18	VM46_THF	0,1126	11,30	49,21
VMF433_THF	0,1540	12,29	39,14	VM64_THF	0,1059	10,90	50,46
VMF514_THF	0,1529	7,70	24,69	VM82_THF	0,1165	11,74	49,40
VMF523_THF	0,2261	16,54	35,86	VMF05_2525_THF	0,1254	11,10	43,38
VMF532_THF	0,1506	12,96	42,18	VMF20_2525_THF	0,1235	10,57	41,95
VMF541_THF	0,1804	16,94	46,04	VMF50_2525_THF	0,1154	9,53	40,48
VMF622_THF	0,1882	14,42	37,56	VMF80_2525_THF	0,1058	8,43	39,05
VMF811_THF	0,1870	14,12	37,02	VMF120_2525_THF	0,1162	9,32	39,33
VMF837_THF	0,1776	10,90	30,10	VMF160_2525_THF	0,1123	8,90	38,84
VMF211_THF1	0,1685	14,24	41,43	VMF200_2525_THF	0,0987	7,69	38,21
				VMF250_2525_THF	0,1201	9,30	37,98

Tab. 7.2. MSA-Bestimmung in den Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in Chloroform hergestellt) durch Hydrolyse-Titration

Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)	Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)
VMF244_CF	0,1154	9,49	40,34	VMF05_2525_CF	0,1168	9,61	40,34
VMF433_CF	0,1263	9,97	38,72	VMF20_2525_CF	0,1025	8,26	39,50
VMF514_CF	0,1198	4,96	20,31	VMF50_2525_CF	0,0987	7,92	39,36
VMF523_CF	0,1202	7,91	32,28	VMF80_2525_CF	0,0856	6,89	39,45
VMF532_CF	0,1235	11,08	43,98	VMF120_2525_CF	0,1254	9,77	38,21
VMF541_CF	0,1321	12,55	46,59	VMF160_2525_CF	0,1125	8,70	37,91
VMF622_CF	0,1211	9,98	40,42	VMF200_2525_CF	0,1231	9,53	37,97
VMF811_CF	0,0985	8,04	40,04	VMF250_2525_CF	0,1251	9,12	35,74
VMF211_CF1	0,1235	9,82	38,97				

Tab. 7.3. MSA-Bestimmung in den Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in Masse hergestellt) durch Hydrolyse-Titration

Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)	Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)
VMF244	0,1771	13,26	36,72	VM28	0,1234	13,13	52,18
VMF433	0,1047	8,08	37,82	VM46	0,1365	14,46	51,92
VMF514	0,1708	9,66	27,72	VM64	0,1485	15,21	50,21
VMF523	0,1067	7,91	36,33	VM82	0,0906	9,03	48,89
VMF532	0,1123	9,47	41,35				
VMF541	0,1065	10,13	46,65				
VMF811	0,08	5,61	34,88				

7.2.7 Mikroanalyse

Im System VIBE/MSA/FN ist FN das einzige stickstoffhaltige Monomere. Sein Gehalt in den Polymeren kann daher mittels N-Mikroanalyse bestimmt werden. Die Ergebnisse und die FN-Gehalte in den Polymeren sind in *Tab. 7.4*, *Tab. 7.5* und *Tab. 7.6* zusammengefasst.

Tab. 7.4. Mikroanalyse der Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in THF hergestellt)

Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)	Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)
VMF1273_THF	2,16	60,58	7,16	6,02	VF28_THF	15,82	65,85	7,70	44,09
VMF244_THF	3,43	60,89	7,11	9,56	VF46_THF	15,18	60,07	7,00	42,31
VMF433_THF	3,52	61,32	7,20	9,81	VF64_THF	15,44	65,40	7,67	43,03
VMF514_THF	8,26	62,96	7,38	23,02	VF82_THF	15,43	65,89	7,60	43,00
VMF523_THF	4,67	61,89	7,23	13,02	VMF05_2525_THF	2,68	55,42	6,78	7,47
VMF532_THF	2,54	61,04	7,16	7,08	VMF20_2525_THF	3,18	60,10	6,98	8,86
VMF541_THF	1,17	60,17	7,12	3,26	VMF50_2525_THF	3,37	60,93	7,10	9,39
VMF622_THF	3,66	61,61	7,32	10,20	VMF80_2525_THF	3,60	61,14	7,18	10,03
VMF811_THF	3,86	61,66	7,32	10,76	VMF120_2525_THF	3,63	61,21	7,15	10,12
VMF837_THF	6,29	62,54	7,37	17,53	VMF160_2525_THF	3,67	61,35	7,19	10,23
VMF211_THF1	3,05	61,29	7,11	8,50	VMF200_2525_THF	3,77	61,54	7,23	10,51
					VMF250_2525_THF	3,81	61,52	7,24	10,62

Tab. 7.5. Mikroanalyse der Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in Chloroform hergestellt)

Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)	Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)
VMF244_CF	3,28	61,03	7,14	9,14	VF28-CF	15,42	65,34	7,65	42,98
VMF433_CF	3,54	61,25	7,23	9,87	VF46-CF	15,58	65,94	7,75	43,42
VMF514_CF	9,48	63,71	7,50	26,42	VF64-CF	15,44	65,75	7,72	43,03
VMF523_CF	5,75	62,33	7,30	16,03	VF82-CF	14,96	64,42	7,58	41,69
VMF532_CF	2,10	60,83	7,10	5,85	VMF05_2525_CF	3,73	55,19	6,78	10,40
VMF541_CF	0,91	60,27	7,14	2,54	VMF20_2525_CF	3,94	60,34	7,02	10,98
VMF622_CF	2,83	61,13	7,25	7,89	VMF50_2525_CF	3,96	61,11	7,06	11,04
VMF811_CF	2,78	61,19	7,30	7,75	VMF80_2525_CF	3,99	61,48	7,06	11,12
VMF211_CF1	3,53	61,01	7,20	9,84	VMF120_2525_CF	3,96	61,48	7,18	11,04
					VMF160_2525_CF	3,95	61,50	7,21	11,01
					VMF200_2525_CF	3,87	61,39	7,22	10,79
					VMF250_2525_CF	3,77	61,45	7,45	10,51

Tab. 7.6. Mikroanalyse der Polymeren des Systems VIBE/MSA/FN (in Masse hergestellt)

Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)	Probe	N%	C%	H%	FN(Gew.-%)
VMF244	3,61	61,17	7,39	10,06	VF28	15,02	65,26	7,78	41,86
VMF433	3,82	61,23	7,24	10,65	VF46	15,48	66,50	7,79	43,14
VMF514	6,68	62,84	7,50	18,62	VF64	15,39	66,10	7,81	42,89
VMF523	3,94	61,59	7,36	10,98	VF82	15,37	66,34	7,79	42,84
VMF532	2,34	60,66	7,27	6,52					
VMF541	1,31	60,17	7,03	3,65					
VMF811	4,42	61,36	7,36	12,32					

7.3 Binäre Copolymerisation

Die binäre Copolymerisation von VIBE und MSA in Chloroform wurde bereits beim System MSA/ANE/VIBE in **Kapitel 5** beschrieben. Die Versuche zur binären Copolymerisation von MSA und FN in THF, in Chloroform und in Masse lieferten keine Polymeren. Die Copolymerisation des Systems VIBE(M₁)/MSA(M₂) in THF und in Masse und des Systems VIBE(M₁)/FN(M₂) kann mit Hilfe von Copolymerisationsdiagrammen dargestellt werden. Dazu werden die Molenbrüche von VIBE in den Copolymeren ϕ_{VIBE} gegen die in den Ausgangsmonomermischungen Φ_{VIBE} (Tab. 7.7 und Tab. 7.8) aufgetragen. Die Bestimmungen der Copolymerisationsparameter (Tab. 7.9) wurden durch direkte Regressionsanpassung der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.2) an die Messpunkte durchgeführt (Abb. 7.9 - Abb. 7.13).

Tab. 7.7. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems VIBE/MSA in THF und in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{MSA}
VM28_THF	0,222	0,778	0,484	0,516
VM46_THF	0,444	0,556	0,503	0,497
VM64_THF	0,606	0,394	0,490	0,510
VM82_THF	0,814	0,186	0,501	0,499
VM28	0,220	0,780	0,473	0,527
VM46	0,399	0,601	0,475	0,525
VM64	0,614	0,386	0,493	0,507
VM82	0,800	0,200	0,506	0,494

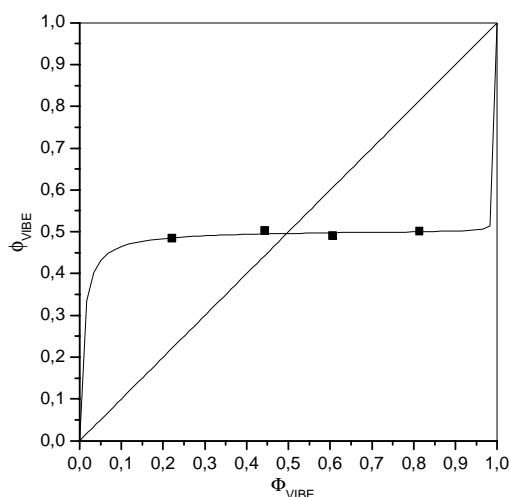


Abb. 7.9. Copolymerisationsdiagramm des Systems VIBE/MSA in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

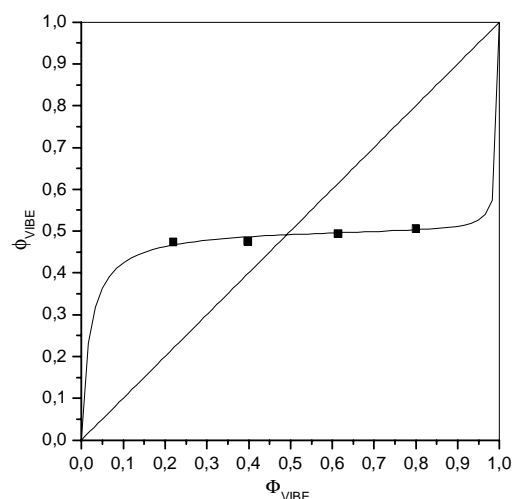


Abb. 7.10. Copolymerisationsdiagramm des Systems VIBE/MSA in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 7.8. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems VIBE/FN in THF, Chloroform und Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{VIBE}	Φ_{FN}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{FN}
VF28_THF	0,246	0,754	0,497	0,503
VF46_THF	0,409	0,591	0,515	0,485
VF64_THF	0,543	0,457	0,508	0,492
VF82_THF	0,769	0,231	0,508	0,492
VF28_CF	0,252	0,748	0,496	0,504
VF46_CF	0,441	0,559	0,497	0,503
VF64_CF	0,614	0,386	0,498	0,502
VF82_CF	0,802	0,198	0,502	0,498
VF28	0,331	0,669	0,520	0,480
VF46	0,463	0,537	0,507	0,493
VF64	0,569	0,431	0,509	0,491
VF82	0,826	0,174	0,510	0,490

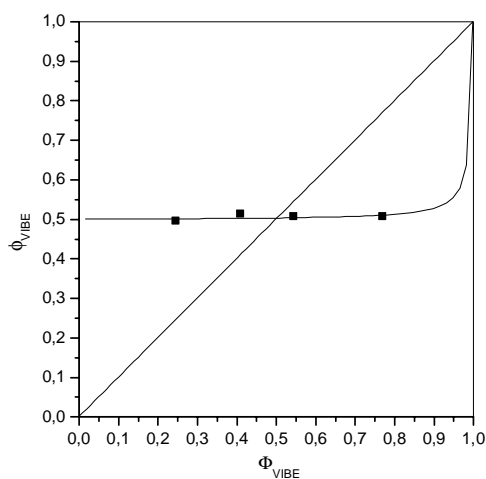


Abb. 7.11. Copolymerisationsdiagramm des Systems VIBE/FN in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

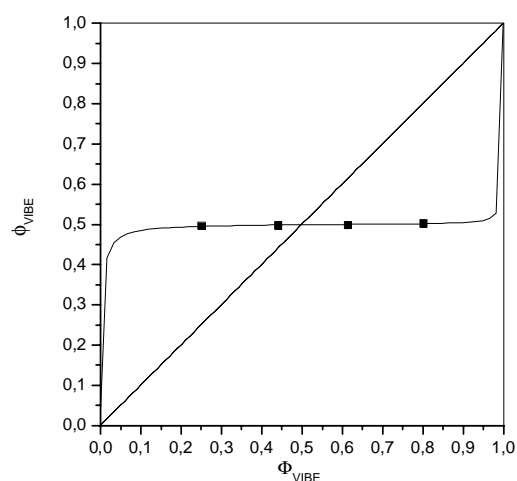


Abb. 7.12. Copolymerisationsdiagramm des Systems VIBE/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

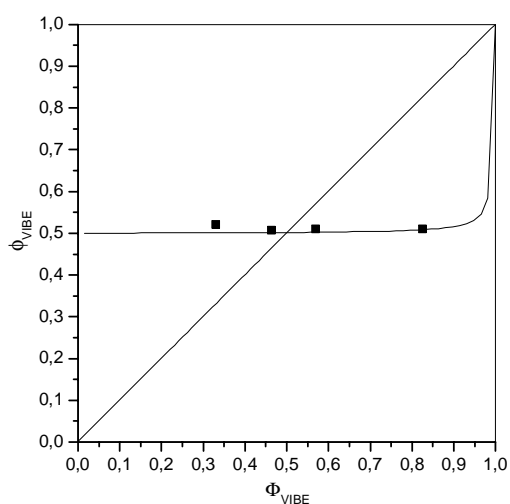


Abb. 7.13. Copolymerisationsdiagramm des Systems VIBE/FN in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 7.9. Copolymerisationsparameter der Systeme VIBE/MSA und VIBE/FN in THF, Chloroform und Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

M_1	M_2	Lösungsmittel	r_1	r_2
VIBE	MSA	THF	0,001	0,017
VIBE	MSA	Masse	0,006	0,040
VIBE	FN	THF	0,013	0,000
VIBE	FN	Chloroform	0,002	0,007
VIBE	FN	Masse	0,007	0,000

In *Tab. 7.9* ist deutlich zu sehen, dass die Copolymerisationsparameter r_1 , r_2 der Comonomeren VIBE, MSA und FN in den binären Systemen VIBE/MSA und VIBE/FN Werte nahe Null haben. Zusammen mit den MALDI-TOF-Ergebnissen (**Abschnitt 7.2.1**) kann man sicher sagen, dass die binären Copolymerisationen zwischen VIBE und MSA sowie VIBE und FN in THF, in Chloroform und auch in Masse alternierend verlaufen.

Wegen den vielfältigen Fehlerquellen bei den Zusammensetzungsbestimmungen der Monomermischungen und der Polymeren sind die Copolymerisationsparameter mit relativ großen Fehlern behaftet. Kürzt man die Copolymerisationsparameter bis zur zuverlässigen zweiten oder ersten Dezimalstelle, sind sie alle praktisch Null.

7.4 Terpolymerisation

Mit Kenntnis der MSA- und FN-Gehalte (**Abschnitt 7.2.6** und **7.2.7**) lassen sich die Zusammensetzungen der Polymeren in Molenbrüchen ähnlich wie beim System ANE/MSA/FN (**Abschnitt 6.4**) berechnen. VIBE ist UV/VIS inaktiv und enthält kein Heteroelement, sein Gehalt in den Terpolymeren kann aber aus der Differenz berechnet werden:

$$VIBE(\text{Gew.} - \%) = 100 - (MSA(\text{Gew.} - \%) + FN(\text{Gew.} - \%)) \quad \text{Gl. 7.1}$$

Zusammen mit den Monomeransätzen sind die Terpolymerzusammensetzungen in *Tab. 7.10*, *Tab. 7.11* und *Tab. 7.12* zusammengestellt.

Tab. 7.10. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN in Tetrahydrofuran bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}
VMF1273_THF	0,542	0,325	0,133	0,496	0,428	0,075
VMF244_THF	0,199	0,409	0,391	0,485	0,396	0,118
VMF433_THF	0,399	0,307	0,294	0,493	0,386	0,121
VMF514_THF	0,502	0,103	0,394	0,488	0,236	0,276
VMF523_THF	0,500	0,205	0,294	0,489	0,351	0,160
VMF532_THF	0,498	0,307	0,195	0,493	0,419	0,088
VMF541_THF	0,496	0,407	0,097	0,497	0,461	0,041
VMF622_THF	0,599	0,205	0,196	0,504	0,370	0,126
VMF811_THF	0,799	0,103	0,098	0,503	0,364	0,133
VMF837_THF	0,446	0,172	0,383	0,496	0,291	0,213
VMF211_THF1	0,527	0,250	0,223	0,485	0,410	0,106
VMF05_2525_THF	0,093	0,453	0,454	0,477	0,430	0,093
VMF20_2525_THF	0,282	0,359	0,360	0,476	0,414	0,110
VMF50_2525_THF	0,501	0,249	0,250	0,484	0,399	0,116
VMF80_2525_THF	0,608	0,196	0,196	0,491	0,385	0,124
VMF120_2525_THF	0,699	0,150	0,151	0,487	0,387	0,125
VMF160_2525_THF	0,751	0,124	0,125	0,491	0,383	0,127
VMF200_2525_THF	0,791	0,104	0,105	0,494	0,376	0,130
VMF250_2525_THF	0,832	0,084	0,084	0,495	0,374	0,131

Das Slocombe-Diagramm des Systems VIBE/MSA/FN in THF wurde aus Tab. 7.7, Tab. 7.8 und Tab. 7.10 abgebildet (Abb. 7.14).

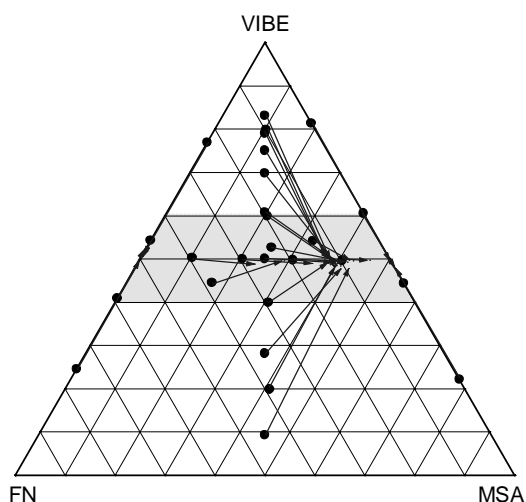


Abb. 7.14. Slocombe-Diagramm des Systems VIBE/MSA/FN in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 7.11. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}
VMF244_CF	0,199	0,424	0,377	0,488	0,398	0,113
VMF433_CF	0,414	0,301	0,285	0,496	0,382	0,122
VMF514_CF	0,489	0,083	0,427	0,494	0,192	0,314
VMF523_CF	0,450	0,188	0,362	0,491	0,313	0,195
VMF532_CF	0,445	0,367	0,188	0,489	0,438	0,073
VMF541_CF	0,506	0,403	0,090	0,500	0,468	0,032
VMF622_CF	0,631	0,211	0,158	0,501	0,400	0,098
VMF811_CF	0,767	0,139	0,095	0,507	0,397	0,096
VMF211CF1	0,509	0,260	0,231	0,494	0,384	0,122
VMF05_2525_CF	0,092	0,441	0,468	0,475	0,397	0,128
VMF20_2525_CF	0,281	0,349	0,370	0,476	0,388	0,136
VMF50_2525_CF	0,518	0,234	0,248	0,477	0,387	0,136
VMF80_2525_CF	0,630	0,180	0,191	0,475	0,387	0,137
VMF120_2525_CF	0,699	0,146	0,155	0,488	0,375	0,136
VMF160_2525_CF	0,756	0,119	0,126	0,491	0,373	0,136
VMF200_2525_CF	0,796	0,099	0,105	0,493	0,373	0,133
VMF250_2525_CF	0,825	0,085	0,090	0,518	0,352	0,130

Aus Tab. 5.3, Tab. 7.8 und Tab. 7.11 wurde das Slocombe-Diagramm für das System VIBE/MSA/FN in Chloroform ermittelt (Abb. 7.15).

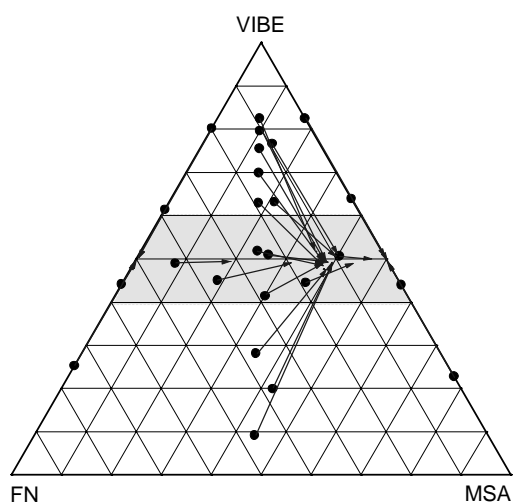


Abb. 7.15. Slocombe-Diagramm des Systems VIBE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 7.12. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	ϕ_{VIBE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}
VMF244	0,203	0,389	0,408	0,514	0,362	0,125
VMF433	0,378	0,356	0,266	0,496	0,372	0,132
VMF514	0,454	0,076	0,470	0,507	0,267	0,226
VMF523	0,507	0,227	0,266	0,507	0,357	0,136
VMF532	0,461	0,339	0,200	0,507	0,411	0,081
VMF541	0,496	0,383	0,121	0,487	0,467	0,046
VMF811	0,798	0,087	0,116	0,507	0,342	0,152

Das Slocombe-Diagramm (Abb. 7.16) des Systems VIBE/MSA/FN in Masse ergibt sich aus Tab. 7.7, Tab. 7.8 und Tab. 7.12.

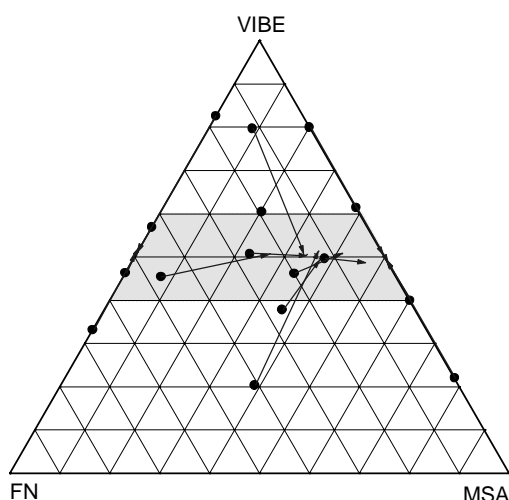


Abb. 7.16. Slocombe-Diagramm des Systems VIBE/MSA/FN in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Alle drei Slocombe-Diagramme zeigen, dass unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und Monomeransätzen die Terpolymeren immer ca. aus 50 mol-% VIBE und 50 mol-% MSA+FN bestehen. Die Versuchsreihen VMFn_2525_THF und VMFn_2525_CF ($n = 05, 20, 50, 80, 120, 160, 200, 250$) zeigen, dass in THF und in Chloroform eine höhere VIBE-Monomerkonzentration den Einbau von FN begünstigt.

7.4.1 Terminal- und Penultimate-Modell

Zur Auswertung nach dem Terminal- und Penultimate-Modell wurden die Molverhältnisse zwischen den beiden Akzeptoren MSA und FN in den Terpolymeren und in den Monomerangangsmischungen herangezogen (Tab. 7.13). Aus den Auftragungen von $\phi_{\text{MSA}}/\phi_{\text{FN}}$ gegen $\Phi_{\text{MSA}}/\Phi_{\text{FN}}$ resultieren die Abb. 7.17, Abb. 7.18 und Abb. 7.19. Die Regressionsanpassungen der Terpolymerisationsgleichung an die Messpunkte nach dem Terminal- (Gl. 2.18) und nach dem Penultimate-Modell (Gl. 2.32) ergeben die relativen Reaktivitäten der Comonomeren MSA und FN gegenüber dem gemeinsamen Makroradikal

$$\sim\text{VIBE}\cdot: R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}, R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}} \text{ und } R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}} \text{ (Tab. 7.14).}$$

Tab. 7.13. Einbauverhältnisse der beiden Akzeptoren bei der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN in THF, Chloroform und Masse

Probe	$\Phi_{\text{MSA}}/\Phi_{\text{FN}}$	$\phi_{\text{MSA}}/\phi_{\text{FN}}$	Probe	$\Phi_{\text{MSA}}/\Phi_{\text{FN}}$	$\phi_{\text{MSA}}/\phi_{\text{FN}}$
VMF1273_THF	2,442	5,691	VMF244_CF	1,125	3,513
VMF244_THF	1,047	3,347	VMF433_CF	1,056	3,124
VMF433_THF	1,047	3,176	VMF514_CF	0,195	0,612
VMF514_THF	0,262	0,854	VMF523_CF	0,521	1,604
VMF523_THF	0,698	2,194	VMF532_CF	1,955	5,982
VMF532_THF	1,570	4,744	VMF541_CF	4,469	14,626
VMF541_THF	4,186	11,241	VMF622_CF	1,332	4,080
VMF622_THF	1,047	2,931	VMF811_CF	1,468	4,114
VMF811_THF	1,047	2,740	VMF211_CF1	1,124	3,153
VMF837_THF	0,449	1,367	VMF50_2525_CF	0,920	2,839
VMF211_THF1	1,122	3,880			
VMF50_2525_THF	1,000	3,431			
VMF244	0,955	2,906	VMF532	1,695	5,048
VMF433	1,337	2,828	VMF541	3,156	10,172
VMF514	0,162	1,185	VMF811	0,746	2,254
VMF523	0,853	2,634			

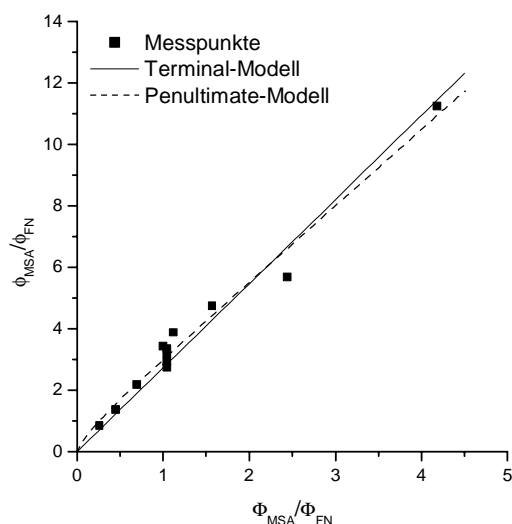


Abb. 7.17. Terminal- und Penultimate-Modell für das System VIBE/MSA/FN in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

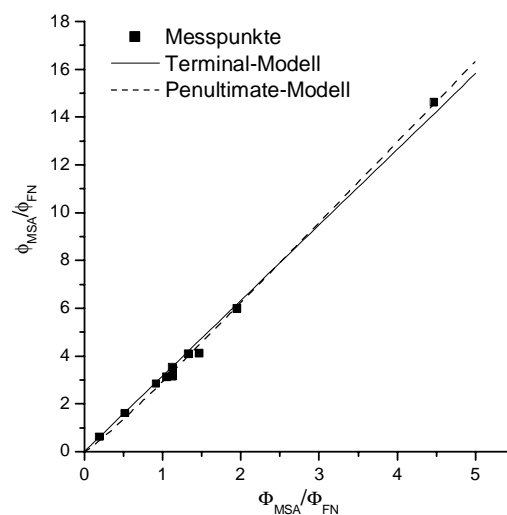


Abb. 7.18. Terminal- und Penultimate-Modell für das System VIBE/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

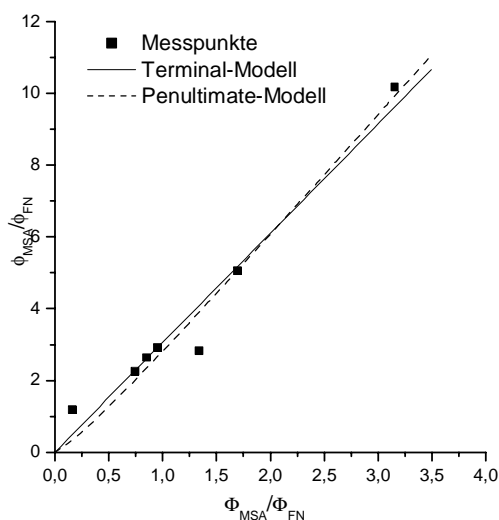


Abb. 7.19. Terminal- und Penultimate-Modell für das System VIBE/MSA/FN in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 7.14. Relative Reaktivitäten und Reaktivitätsverhältnisse von MSA und FN im System VIBE/MSA/FN in THF, Chloroform und in Masse bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	$R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	$R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}}$	$R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}}$
THF	2,738	2,479	6,251
Chloroform	3,164	3,394	2,006
Masse	3,048	3,385	1,801

In THF, Chloroform und in Masse wird MSA 2,7 - 3,2 mal stärker als FN in das Terpolymere eingebaut. In den drei Polymerisationsmedien zeigen die Terpolymerisationen des Systems VIBE/MSA/FN unterschiedliche Penultimate-Effekte. In THF ist $R_2^p < R_{23} < R_3^p$; im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt der vorletzte FN-Baustein die Anlagerung eines MSA-Monomeren an das VIBE-Radikal am Kettenende; MSA als vorletzte Baueinheit behindert geringfügig die Anlagerung eines weiteren MSA-Monomeren an das VIBE-Radikal. Die Polymerisationen in Chloroform und in Masse verhalten sich angesichts des Penultimate-Effekts gerade umgekehrt wie in THF. In den beiden Medien ist $R_3^p < R_{23} < R_2^p$. Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt der vor dem \sim VIBE-Radikal stehende MSA- oder FN-Baustein die Anlagerung desselben Akzeptormonomeren an das aktive \sim VIBE-Kettenende. Dadurch werden die Kettensequenzen \sim VIBE-MSA-VIBE-MSA \sim und \sim VIBE-FN-VIBE-FN \sim häufiger als die Sequenz \sim VIBE-MSA-VIBE-FN \sim gebildet.

7.4.2 Komplex-Modell

Mit der Kenntnis der Monomerkonzentrationen und der Komplexbildungskonstanten K_1 für $C_I(\text{VIBE/MSA})$ und K_2 für $C_{II}(\text{VIBE/FN})$ können die Komplexkonzentrationen und anschließend die Molenbrüche des C_I (Φ_{C_I}) in den Monomermischungen berechnet werden (Tab. 7.15 und Tab. 7.16). Wird der Verlauf der Terpolymerisation ausschließlich nach dem Komplex-Modell vorausgesetzt, lassen sich die Molenbrüche von C_I in den Terpolymeren aus ϕ_{MSA} und ϕ_{FN} berechnen (Gl. 7.2):

$$\phi_{C_I} = \frac{\phi_{\text{MSA}}}{\phi_{\text{MSA}} + \phi_{\text{FN}}} \quad \text{Gl. 7.2}$$

Die Untersuchung nach dem Komplex-Modell kann nicht für die Terpolymerisation in Masse durchgeführt werden, weil in diesem Fall die Komplexbildungskonstanten von C_I und C_{II} unbekannt sind.

Tab. 7.15. Behandlung der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in THF ($K_1(\text{MSA/VIBE}) = 0,09726 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{FN/VIBE}) = 0,20239 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator nach dem Komplex-Modell

Probe	[C _I] [mol/L]	[C _{II}] [mol/L]	Φ_{C_I}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}	ϕ_{C_I}
VMF1273_THF	0,123	0,105	0,540	0,428	0,075	0,851
VMF244_THF	0,047	0,093	0,335	0,396	0,118	0,770
VMF433_THF	0,070	0,140	0,335	0,386	0,121	0,761
VMF514_THF	0,029	0,233	0,112	0,236	0,276	0,461
VMF523_THF	0,059	0,175	0,251	0,351	0,160	0,687
VMF532_THF	0,088	0,116	0,430	0,419	0,088	0,826
VMF541_THF	0,117	0,058	0,668	0,461	0,041	0,918
VMF622_THF	0,070	0,140	0,335	0,370	0,126	0,746
VMF811_THF	0,047	0,093	0,335	0,364	0,133	0,733
VMF837_THF	0,035	0,163	0,177	0,291	0,213	0,578
VMF05_2525_THF	0,001	0,003	0,324	0,430	0,093	0,822
VMF20_2525_THF	0,005	0,011	0,324	0,414	0,110	0,790
VMF50_2525_THF	0,013	0,027	0,324	0,399	0,116	0,774
VMF80_2525_THF	0,020	0,042	0,324	0,385	0,124	0,756
VMF120_2525_THF	0,030	0,063	0,324	0,387	0,125	0,756
VMF160_2525_THF	0,039	0,082	0,324	0,383	0,127	0,751
VMF200_2525_THF	0,049	0,103	0,324	0,376	0,130	0,743
VMF250_2525_THF	0,065	0,135	0,324	0,374	0,131	0,740
VMF211_THF	0,050	0,093	0,350	0,410	0,110	0,795

Tab. 7.16. Behandlung der Terpolymerisation des Systems VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform ($K_1(\text{MSA/VIBE}) = 0,06590 \text{ L/mol}$, $K_2(\text{FN/VIBE}) = 0,11640 \text{ L/mol}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator nach dem Komplex-Modell

Probe	[C _I] [mol/L]	[C _{II}] [mol/L]	Φ_{C_I}	ϕ_{MSA}	ϕ_{FN}	ϕ_{C_I}
VMF244_CF	0,024	0,038	0,389	0,398	0,113	0,778
VMF433_CF	0,043	0,071	0,374	0,382	0,122	0,758
VMF514_CF	0,014	0,122	0,100	0,192	0,314	0,380
VMF523_CF	0,028	0,093	0,228	0,313	0,195	0,616
VMF532_CF	0,053	0,048	0,525	0,438	0,073	0,857
VMF541_CF	0,054	0,021	0,717	0,468	0,032	0,936
VMF622_CF	0,044	0,058	0,430	0,401	0,098	0,803
VMF811_CF	0,033	0,040	0,454	0,397	0,097	0,805
VMF05_2525_CF	0,001	0,002	0,348	0,397	0,129	0,756
VMF20_2525_CF	0,003	0,006	0,348	0,388	0,136	0,741
VMF50_2525_CF	0,009	0,017	0,348	0,387	0,136	0,740
VMF80_2525_CF	0,015	0,027	0,348	0,388	0,137	0,739
VMF120_2525_CF	0,020	0,037	0,348	0,375	0,136	0,734
VMF160_2525_CF	0,027	0,050	0,348	0,373	0,136	0,733
VMF200_2525_CF	0,034	0,063	0,348	0,373	0,133	0,737
VMF250_2525_CF	0,041	0,076	0,348	0,352	0,130	0,730
VMF211_CF1	0,015	0,023	0,389	0,384	0,122	0,759

Die Copolymerisationsparameter der beiden Komplexmonomeren lassen sich nach Kelen-Tüdös bestimmen. Dazu wurden Tab. 7.17 und Tab. 7.18 aus Tab. 7.15 und Tab. 7.16 nach Gl. 2.6 erstellt.

Tab. 7.17. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 0,083$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
VMF1273_THF	1,174	5,691	0,967	0,242	0,748	2,989
VMF244_THF	0,503	3,347	0,353	0,076	0,481	2,243
VMF433_THF	0,503	3,176	0,345	0,080	0,494	2,137
VMF514_THF	0,126	0,854	-0,022	0,019	0,185	-0,215
VMF523_THF	0,335	2,194	0,183	0,051	0,386	1,373
VMF532_THF	0,754	4,744	0,595	0,120	0,595	2,953
VMF541_THF	2,012	11,241	1,833	0,360	0,815	4,150
VMF622_THF	0,503	2,931	0,331	0,086	0,514	1,973
VMF811_THF	0,503	2,740	0,319	0,092	0,531	1,836
VMF837_THF	0,216	1,367	0,058	0,034	0,294	0,501
VMF211_THF-1	0,539	3,880	0,400	0,075	0,479	2,556
VMF05_2525_THF	0,479	4,624	0,376	0,050	0,378	2,860
VMF20_2525_THF	0,479	3,768	0,352	0,061	0,427	2,469
VMF50_2525_THF	0,479	3,431	0,340	0,067	0,450	2,285
VMF80_2525_THF	0,479	3,099	0,325	0,074	0,476	2,084
VMF120_2525_THF	0,479	3,095	0,324	0,074	0,476	2,082
VMF160_2525_THF	0,479	3,023	0,321	0,076	0,482	2,035
VMF200_2525_THF	0,479	2,895	0,314	0,079	0,493	1,949
VMF250_2525_THF	0,479	2,848	0,311	0,081	0,497	1,916

Tab. 7.18. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator ($\alpha = 0,094$, berechnet aus den beiden markierten R-Werten)

Probe	$F_2 = \frac{[C_I]}{[C_{II}]}$	$f_2 = \frac{\phi_{C_I}}{\phi_{C_{II}}}$	ρ	R	ξ	η
VMF244_CF	0,637	3,513	0,456	0,116	0,553	2,181
VMF433_CF	0,598	3,124	0,407	0,115	0,551	1,956
VMF514_CF	0,111	0,612	-0,070	0,020	0,176	-0,618
VMF523_CF	0,295	1,604	0,111	0,054	0,367	0,752
VMF532_CF	1,107	5,982	0,922	0,205	0,687	3,091
VMF541_CF	2,530	14,626	2,357	0,438	0,824	4,438
VMF622_CF	0,754	4,080	0,569	0,139	0,599	2,445
VMF811_CF	0,831	4,114	0,629	0,168	0,642	2,407
VMF211_CF-1	0,636	3,1533	0,435	0,128	0,579	1,959
VMF05_2525_CF	0,534	3,0898	0,361	0,092	0,497	1,945
VMF20_2525_CF	0,534	2,8638	0,347	0,099	0,515	1,801
VMF50_2525_CF	0,534	2,8392	0,346	0,100	0,518	1,784
VMF80_2525_CF	0,534	2,8242	0,345	0,101	0,519	1,774
VMF120_2525_CF	0,534	2,7560	0,340	0,103	0,525	1,728
VMF160_2525_CF	0,534	2,7417	0,339	0,104	0,526	1,718
VMF200_2525_CF	0,534	2,8030	0,343	0,102	0,521	1,760
VMF250_2525_CF	0,534	2,7081	0,337	0,105	0,529	1,695

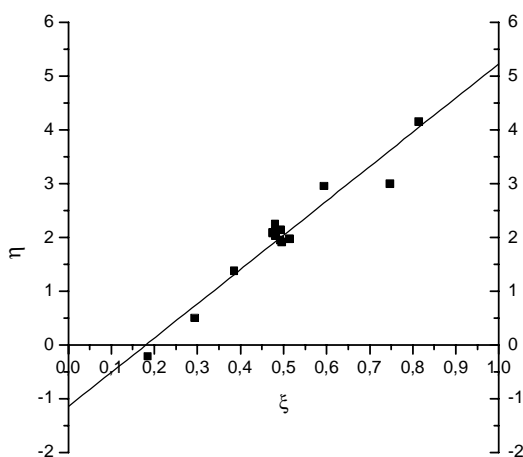


Abb. 7.20. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

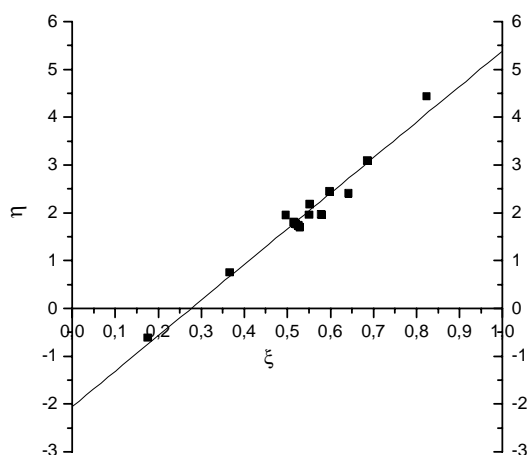


Abb. 7.21. Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Komplexe nach Kelen-Tüdös für das System VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Die Auftragungen von η gegen ξ zeigen die Abb. 7.20 und Abb. 7.21. Die lineare Regressionsanpassung von Gl. 2.7 an die Messpunkte ergibt die Copolymerisationsparameter r_I und r_{II} für C_I und C_{II} . Mit den bekannten Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 können anschließend die Quasicopolymerisationsparameter R_I und R_{II} im Bezug auf die beiden Akzeptormonomeren MSA und FN berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.19 zusammengestellt.

Tab. 7.19. Copolymerisationsparameter nach dem CT-Komplex-Modell für das System VIBE/MSA/FN (C_I/C_{II}) in THF und in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Lösungsmittel	K_1	K_2	r_I	r_{II}	R_I	R_{II}
THF	0,09726	0,20239	5,232	0,095	2,514	0,198
Chloroform	0,06590	0,11640	5,380	0,193	3,046	0,341

Sowohl in THF als auch in Chloroform hat der Komplex C_{II} eine größere Bildungskonstante aber eine kleinere relative Reaktivität als der Komplex C_I . Als Ergebnis wird daher C_I bei gleicher Komplexkonzentration stärker ins Polymere eingebaut. Das lässt sich an den Copolymerisationsdiagrammen des Systems C_I/C_{II} deutlich erkennen (Abb. 7.22 und Abb. 7.23).

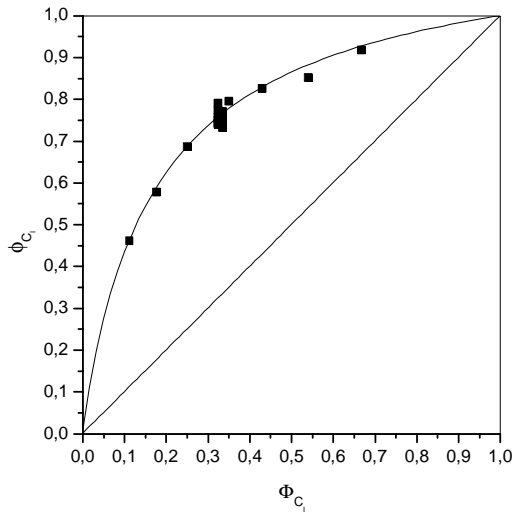


Abb. 7.22. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{VIBE/MSA})/C_{II}(\text{VIBE/FN})$ in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

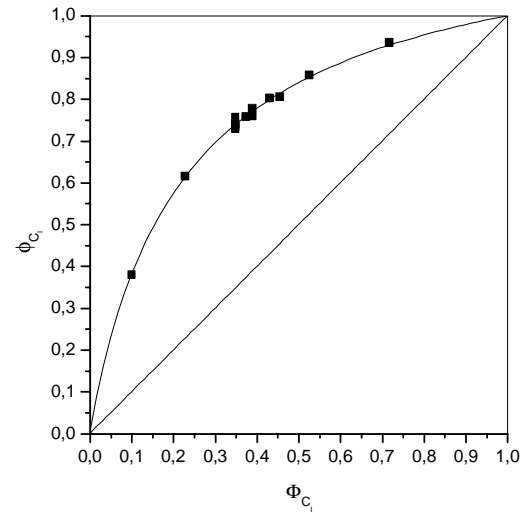


Abb. 7.23. Copolymerisationsdiagramm des Systems $C_I(\text{VIBE/MSA})/C_{II}(\text{VIBE/FN})$ in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Ein Quasicopolymerisationsdiagramm der beiden Akzeptormonomeren MSA und FN wird in Abb. 7.24 und Abb. 7.25 dargestellt. Die eingezeichneten Kurven beruhen auf den Ergebnissen nach dem Terminal-Modell (Gl. 2.19), dem Penultimate-Modell (Gl. 2.35) und dem Komplex-Modell (Gl. 2.43). Sie alle können die Messpunkte hinreichend beschreiben, ohne dass eine Unterscheidung der drei Modelle möglich ist. Um eine Aussage zu treffen, wie weit die Polymerisation nach dem Freimonomer-Modell bzw. nach dem Komplex-Modell läuft, sind kinetische Untersuchungen notwendig.

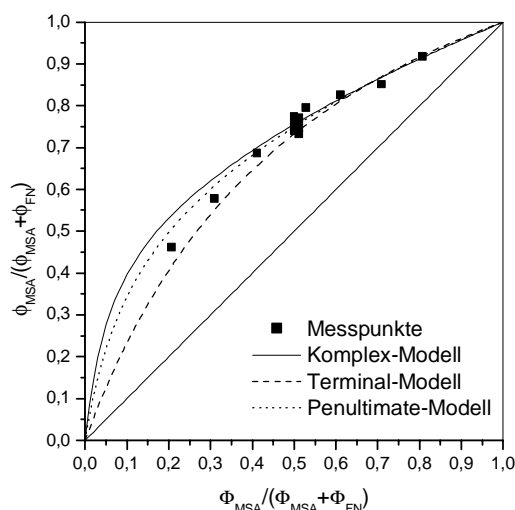


Abb. 7.24. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (VIBE)/MSA/FN in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

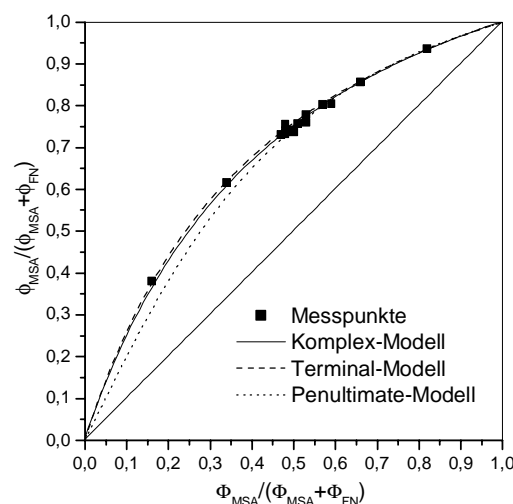


Abb. 7.25. Quasicopolymerisationsdiagramm des Systems (VIBE)/MSA/FN in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

7.5 Kinetische Untersuchungen

Für das System VIBE/MSA/FN wurden die Geschwindigkeiten der Co- und Terpolymerisationen gemessen, um Aussagen über die Beteiligung der freien Monomeren und der CT-Komplexe treffen zu können. Zunächst wird die Kinetik der beiden binären Copolymerisationen von VIBE/MSA und VIBE/FN näher untersucht.

7.5.1 Binäre Copolymerisation von Vinyl-iso-butylether und Maleinsäureanhydrid

Zur kinetischen Untersuchung der binären Copolymerisation von VIBE/MSA wurde eine Reihe von Monomeransätzen mit gleichem Monomerverhältnis $X = \frac{[\text{MSA}]}{[\text{VIBE}]}$ und mit gleicher Initiatorkonzentration in Lösung bei 60°C polymerisiert. Die gesamte Monomerkonzentration war bei jedem Ansatz unterschiedlich. Mittels Dilatometrie bzw. Gravimetrie wurden die Umsätze der Copolymerisationen bestimmt. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (Tab. 7.20 und Tab. 7.21) lassen sich mit Hilfe von Umsätzen und Polymerisationszeiten berechnen (**Abschnitt 4.2**). Nach Gl. 2.62 besteht die gesamte Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{br} aus zwei Teilen: der Polymerisation der freien Monomeren v_f und der Polymerisation der Komplexe v_{CT} . Zur Trennung der beiden Teilgeschwindigkeiten wird $\frac{v_{br}}{[\text{VIBE}]}$ gegen $[\text{VIBE}]$ aufgetragen (Abb. 7.26 und Abb. 7.29). Durch Regressionsanpassung von Gl. 2.63 an die Messpunkte ergeben sich die Vorfaktoren $A(X)$ und $F(X)$ (Tab. 7.20 und Abb. 7.21). Damit lassen sich die gesamte Copolymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 2.62) und die beiden Teilgeschwindigkeiten (Gl.

2.60 und Gl. 2.61) berechnen, die in den selben Diagrammen (Abb. 7.27, Abb. 7.28 und Abb. 7.30) abgebildet werden.

Tab. 7.20. Kinetische Untersuchung des binären Systems VIBE/MSA in THF mit AIBN als Initiator ($1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($K = 0,09726 \text{ L/mol}$)

Ansatz	[VIBE][mol/L]	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{br} [\text{mol/L/s}]$	$v_{br}/[\text{VIBE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
VM46_THF1	0,6624	1,5175	$9,1641 \cdot 10^{-5}$	$1,3835 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,4
VM46_THF2	0,4968		$6,7838 \cdot 10^{-5}$	$1,3655 \cdot 10^{-4}$		
VM46_THF3	0,3312		$4,4698 \cdot 10^{-5}$	$1,3496 \cdot 10^{-4}$		
VM46_THF4	0,1656		$1,8932 \cdot 10^{-5}$	$1,1433 \cdot 10^{-4}$		
VM64_THF1	0,9936	0,6744	$9,9983 \cdot 10^{-5}$	$1,0063 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8
VM64_THF2	0,7452		$5,9607 \cdot 10^{-5}$	$7,9989 \cdot 10^{-5}$		
VM64_THF3	0,4968		$3,8535 \cdot 10^{-5}$	$7,7568 \cdot 10^{-5}$		
VM64_THF4	0,2194		$1,4024 \cdot 10^{-5}$	$6,3917 \cdot 10^{-5}$		

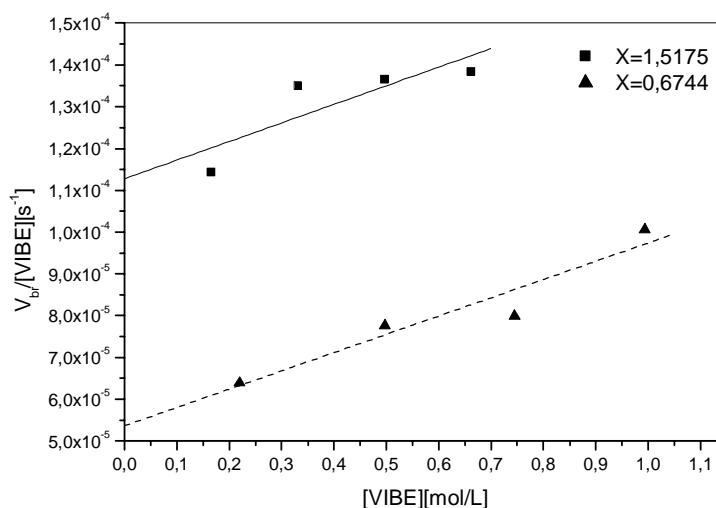


Abb. 7.26. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{VIBE}]$ gegen $[\text{VIBE}]$ mit unterschiedlichen $X = [\text{MSA}]/[\text{VIBE}]$ für das System VIBE/MSA in THF bei 60°C mit $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator

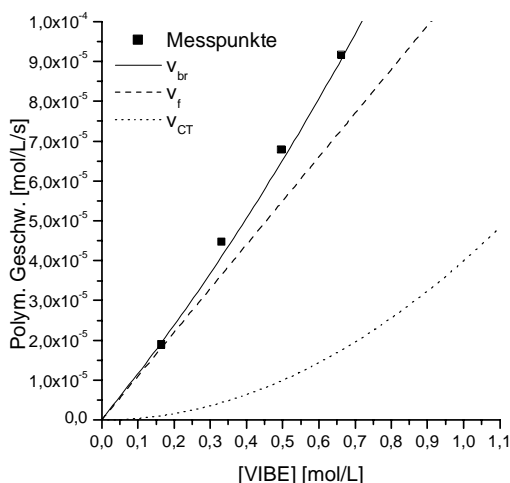


Abb. 7.27. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration beim System VIBE/MSA in THF bei 60°C ($X=1,5175$, $[\text{AIBN}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

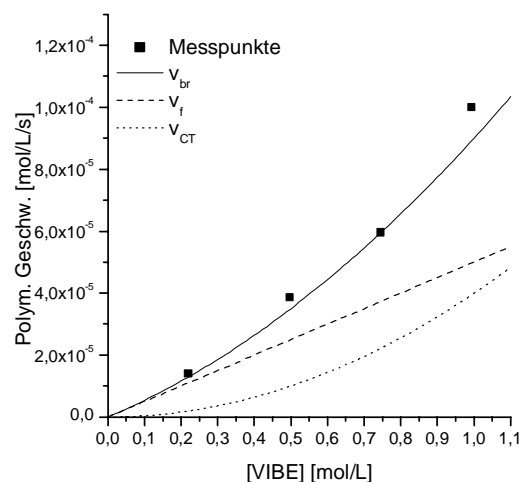


Abb. 7.28. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration beim System VIBE/MSA in THF bei 60°C ($X = 0,6744$, $[\text{AIBN}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

In beiden Beispielen des Systems VIBE/MSA in THF dominieren freie Monomere den Polymerisationsprozess bis zur höchsten untersuchten Monomerkonzentration, besonders deutlich bei dem Ansatz mit überschüssigem MSA. Die CT-Komplexe tragen relativ wenig zur gesamten Polymerisationsgeschwindigkeit bei. Wie das Beispiel für die Copolymerisation mit $X = 1,5175$ und bei $[\text{VIBE}] = 0,5 \text{ mol/L}$ zeigt, besteht die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit zu 85% aus dem Teil der freien Monomeren und nur zu 15% aus dem Teil der CT-Komplexe.

Tab. 7.21. Kinetische Untersuchung des binären Systems VIBE/MSA in Chloroform mit AIBN als Initiator ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($K = 0,06590 \text{ L/mol}$)

Ansatz	$[\text{VIBE}] [\text{mol/L}]$	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{\text{br}} [\text{mol/L/s}]$	$v_{\text{br}}/[\text{VIBE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
VM11_CF1	0,6580	1,0040	$1,2591 \cdot 10^{-4}$	$1,9136 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,4
VM11_CF2	0,3948		$6,7776 \cdot 10^{-5}$	$1,7167 \cdot 10^{-4}$		
VM11_CF3	0,2632		$4,3451 \cdot 10^{-5}$	$1,6509 \cdot 10^{-4}$		
VM11_CF4	0,1316		$2,1347 \cdot 10^{-5}$	$1,6221 \cdot 10^{-4}$		
VM11_CF5	0,1645		$2,7269 \cdot 10^{-5}$	$1,6577 \cdot 10^{-4}$		

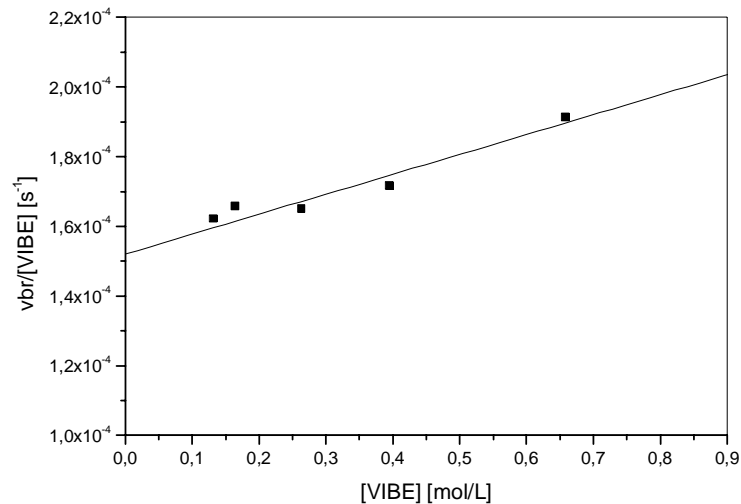


Abb. 7.29. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[VIBE]$ gegen $[VIBE]$ für das System VIBE/MSA ($X = 1,0040$) in Chloroform mit $1,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L AIBN bei 60°C

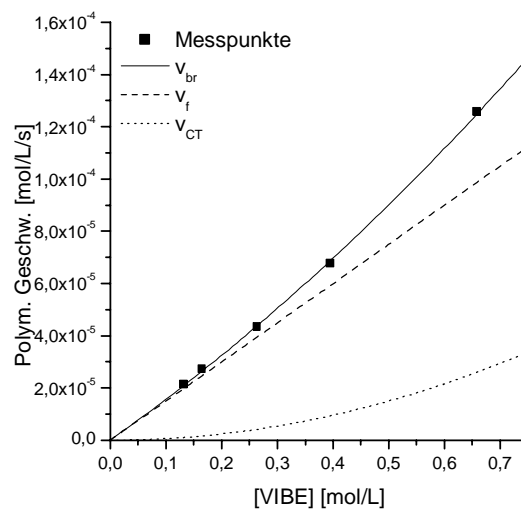


Abb. 7.30. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration beim System VIBE/MSA in Chloroform bei 60°C ($X = 1,0040$, $[AIBN] = 1,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

Die Untersuchung der Copolymerisation von VIBE/MSA in Chloroform beim Konzentrationsverhältnis $X = [MSA]/[VIBE] = 1,0040$ lässt ebenfalls nur einen kleinen Beitrag des Komplexes zum gesamten Polymerisationsprozess erkennen. Bei $[VIBE] = 0,5$ mol/L wird die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit zu 83% von den freien Monomeren und nur 17% vom Anteil der Komplexe bestimmt.

7.5.2 Binäre Copolymerisation von Vinyl-iso-butylether und Fumarsäuredinitril

Die kinetischen Untersuchungen des Systems VIBE/FN laufen analog zum System VIBE/MSA. Durch Auftragen von $v_{br}/[\text{VIBE}]$ gegen $[\text{VIBE}]$ aus Tab. 7.22 und Tab. 7.23 lassen sich $A(X)$ und $F(X)$ bestimmen (Abb. 7.31 und Abb. 7.34), mit denen die Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren und der Komplexe berechnet werden können.

Tab. 7.22. Kinetische Untersuchung des binären Systems VIBE/N in THF mit AIBN als Initiator ($1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($K = 0,20239 \text{ L/mol}$)

Ansatz	$[\text{VIBE}]/[\text{mol/L}]$	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{br} [\text{mol/L/s}]$	$v_{br}/[\text{VIBE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
FV64_THF1	1,1022	1,0763	$6,6539 \cdot 10^{-6}$	$6,0370 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	4,3
FV64_THF2	0,8266		$4,0356 \cdot 10^{-6}$	$4,8819 \cdot 10^{-6}$		
FV64_THF3	0,5511		$1,9617 \cdot 10^{-6}$	$3,5596 \cdot 10^{-6}$		
FV64_THF 4	0,2755		$6,3249 \cdot 10^{-7}$	$2,2958 \cdot 10^{-6}$		
FV46_THF1	1,6533	0,4827	$6,7204 \cdot 10^{-6}$	$4,0649 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	3,2
FV46_THF2	1,2400		$4,3888 \cdot 10^{-6}$	$3,5395 \cdot 10^{-6}$		
FV46_THF3	0,8266		$2,5685 \cdot 10^{-6}$	$3,1071 \cdot 10^{-6}$		
FV46_THF4	0,3789		$4,1977 \cdot 10^{-7}$	$1,1079 \cdot 10^{-6}$		

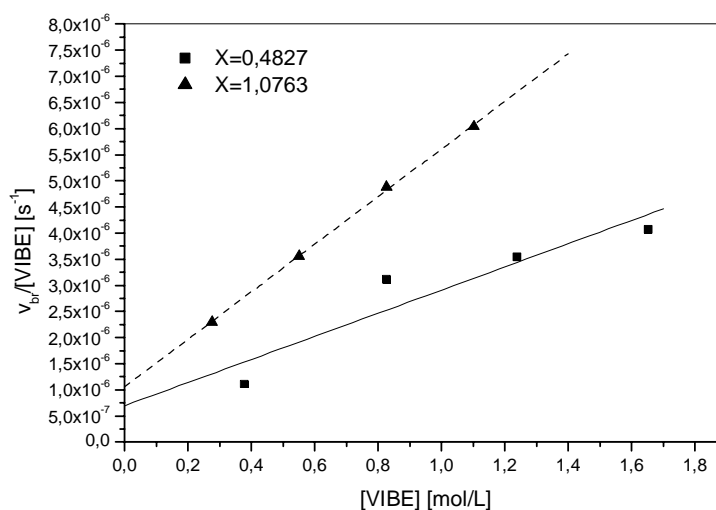


Abb. 7.31. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{VIBE}]$ gegen $[\text{VIBE}]$ mit unterschiedlichen $X = [\text{FN}]/[\text{VIBE}]$ für das System VIBE/FN in THF bei 60°C mit $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator

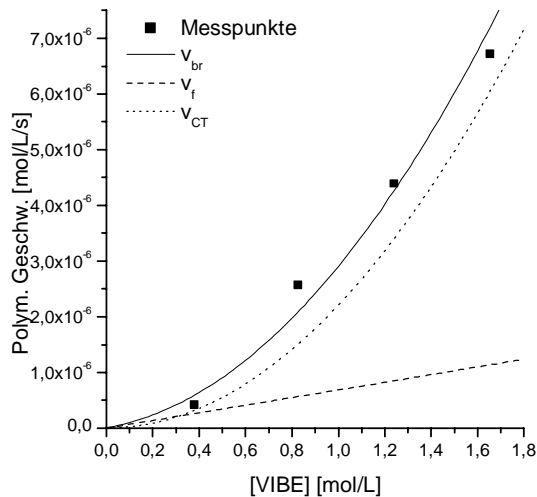


Abb. 7.32. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration beim System VIBE/FN in THF bei 60°C ($X=0,4827$, $[AIBN]=1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

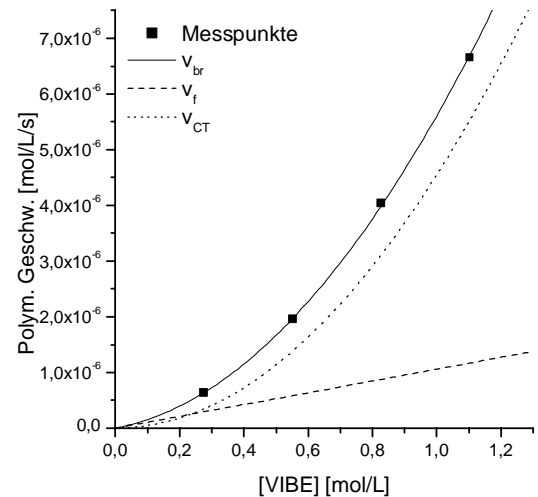


Abb. 7.33. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration beim System VIBE/FN in THF bei 60°C ($X=1,0763$, $[AIBN] = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Im Vergleich zur Copolymerisation von VIBE/MSA verhält sich das Monomerpaar VIBE/FN in THF völlig anders. Hier dominiert der Komplex schon bei niedriger Monomerkonzentration den gesamten Polymerisationsprozess (Abb. 7.32 und Abb. 7.33). Die Beteiligungen der beiden Spezies werden am Beispiel der Copolymerisation bei $X = 0,4827$ erläutert. Die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit bei $[VIBE] = 0,5 \text{ mol/L}$ besteht zu 22% aus dem Anteil der freien Monomeren und zu 78% aus dem des Komplexes. Außerdem lässt sich die Beteiligung der freien Monomeren und der CT-Komplexe durch eine „kritische Monomerkonzentration“ erläutern, wobei die beiden Spezies die gleichen Anteile am Polymerisation besitzen und danach übernimmt die CT-Komplexe die Hauptrolle für die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit. Je niedriger diese Konzentration ist, desto stärker beteiligen die CT-Komplexe am Polymerisationsprozess. Im obigen Beispiel liegt der Wert bei $[VIBE] = 0,25 \text{ mol/L}$.

Tab. 7.23. Kinetische Untersuchung des binären Systems VIBE/FN in Chloroform mit AIBN als Initiator ($1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($K = 0,11640 \text{ L/mol}$)

Ansatz	$[VIBE] [\text{mol/L}]$	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{br} [\text{mol/L/s}]$	$v_{br}/[VIBE] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
VF11_CF1	0,6580	1,0188	$2,2064 \cdot 10^{-6}$	$3,3531 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	2,4
VF11_CF2	0,3948		$1,1441 \cdot 10^{-6}$	$2,8980 \cdot 10^{-6}$		
VF11_CF3	0,2632		$7,0888 \cdot 10^{-7}$	$2,6933 \cdot 10^{-6}$		
VF11_CF4	0,1316		$9,0496 \cdot 10^{-8}$	$6,8765 \cdot 10^{-7}$		
VF11_CF5	0,1645		$4,5032 \cdot 10^{-7}$	$2,7375 \cdot 10^{-6}$		

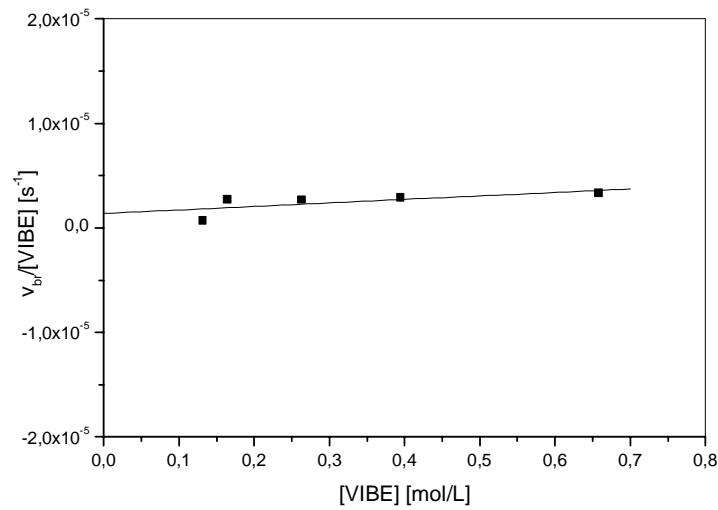


Abb. 7.34. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[VIBE]$ gegen $[VIBE]$ für das System VIBE/FN in Chloroform mit $1,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L AIBN als Initiator bei 60°C

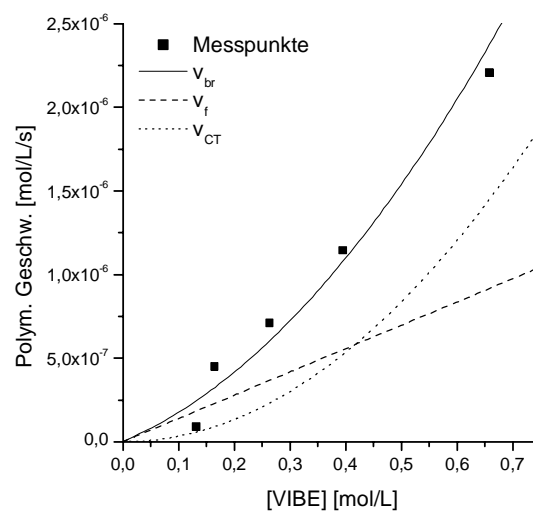


Abb. 7.35. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration für das System VIBE/FN in Chloroform bei 60°C ($X = 1,0188$, $[AIBN] = 1,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

Die Copolymerisation von VIBE/FN ($X = 1,0188$) in Chloroform zeigt im Bereich der untersuchten Monomerkonzentrationen vergleichbare Beteiligungen der freien Monomeren und des CT-Komplexes (Abb. 7.35). Bei $[VIBE] = 0,5$ mol/L besteht die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit in Chloroform zu 45% aus dem Anteil der freien Monomeren und zu 55% aus dem der CT-Komplexe. In diesem Fall beträgt die kritische Monomerkonzentration $[VIBE] = 0,4$ mol/L.

7.5.3 Terpolymerisation von Vinyl-iso-butylether, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredinitril

Die kinetische Untersuchung der Terpolymerisation wurde analog zu den binären Copolymerisationen durchgeführt. Dazu wurde eine Reihe von ternären Monomermischungen mit gleichen Initiatorkonzentrationen und konstanten Monomerverhältnissen $X_1 = [\text{MSA}]/[\text{VIBE}]$ und $X_2 = [\text{FN}]/[\text{VIBE}]$ bei 60°C polymerisiert. Die nach bestimmten Polymerisationszeiten erreichenden Umsätze wurden gravimetrisch bzw. dilatometrisch ermittelt. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{br} und die Quotienten $v_{\text{br}}/[\text{VIBE}]$ sind für das System VIBE/MSA/FN in THF in Tab. 7.24 und für die Terpolymerisation in Chloroform in Tab. 7.25 zusammengestellt.

Tab. 7.24. Kinetische Untersuchung des ternären Systems VIBE/MSA/FN in THF mit AIBN als Initiator ($1,36 \cdot 10^{-3}$ mol/L) bei 60°C ($X_1 = 0,4746$, $X_2 = 0,4231$)

Ansatz	[VIBE] [mol/L]	v_{br} [mol/L/s]	$v_{\text{br}}/[\text{VIBE}]$ [s ⁻¹]	$A(X_1, X_2)$ [s ⁻¹]	$F(X_1, X_2)$ [L/mol]
VMF211_THF1	1,0402	$3,0499 \cdot 10^{-5}$	$2,9319 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,6
VMF211_THF2	0,8669	$2,1801 \cdot 10^{-5}$	$2,5149 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF3	0,6935	$1,5397 \cdot 10^{-5}$	$2,2202 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF4	0,5201	$9,7221 \cdot 10^{-6}$	$1,8692 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF5	0,4334	$7,3448 \cdot 10^{-6}$	$1,6946 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF6	0,3467	$4,8988 \cdot 10^{-6}$	$1,4128 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF7	0,2601	$2,7071 \cdot 10^{-6}$	$1,0409 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_THF8	0,1647	$1,0052 \cdot 10^{-6}$	$6,1029 \cdot 10^{-6}$		

Durch Auftragen von $v_{\text{br}}/[\text{VIBE}]$ gegen [VIBE] in Abb. 7.36 lassen sich die Vorfaktoren $A(X_1, X_2)$ und $A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)$ in Gl. 2.82 bestimmen. Damit wird die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit in die Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren v_f und der CT-Komplexe v_{CT} aufgeteilt. Die mit Hilfe von $A(X_1, X_2)$ und $A(X_1, X_2)F(X_1, X_2)$ berechneten Teilgeschwindigkeiten und ihre Summe zeigen (Abb. 7.37), wie weit freie Monomere und CT-Komplexe am Polymerisationsprozess beteiligt sind.

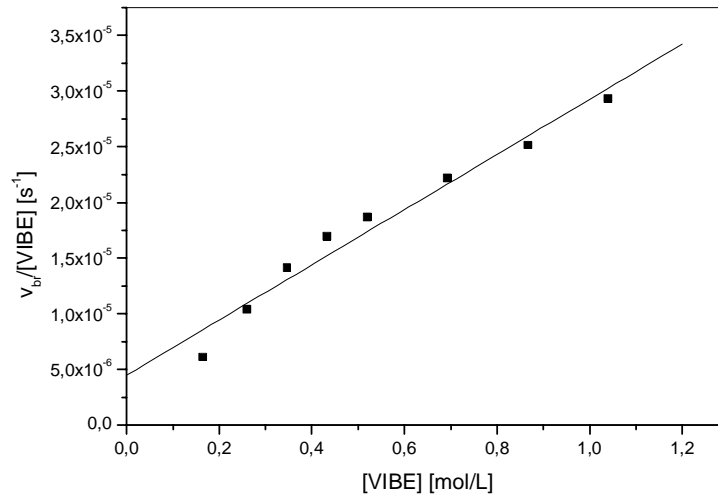


Abb. 7.36. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[VIBE]$ gegen $[VIBE]$ für das System VIBE/MSA/FN in THF mit $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator bei 60°C ($X_1 = 0,4746$, $X_2 = 0,4231$)

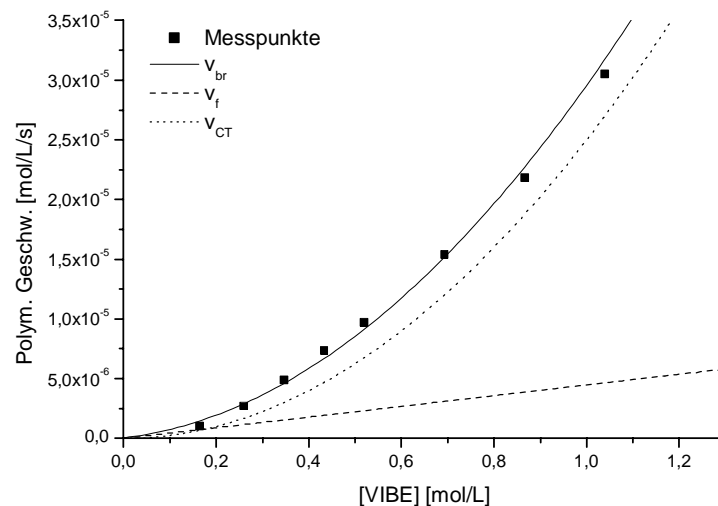


Abb. 7.37. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration für das System VIBE/MSA/FN in THF mit $[AIBN] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ bei 60°C ($X_1 = 0,4746$, $X_2 = 0,4231$)

In einem großen Bereich der Konzentrationen beeinflussen die CT-Komplexe die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit viel stärker als die freien Monomeren. Bei $[VIBE] = 0,5 \text{ mol/L}$ wird die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit zu 26% von den freien Monomeren und zu 74% von den CT-Komplexen bestimmt. Die kritische Monomerkonzentration bleibt unter $0,2 \text{ mol/L}$.

Tab. 7.25. Kinetische Untersuchung des ternären Systems VIBE/MSA/FN in Chloroform mit AIBN als Initiator ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($X_1 = 0,5098$, $X_2 = 0,4536$)

Ansatz	[VIBE] [mol/L]	V_{br} [mol/L/s]	$V_{br}/[\text{VIBE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X_1, X_2) [\text{s}^{-1}]$	$F(X_1, X_2) [\text{L/mol}]$
VMF211_CF-1	0,6583	$2,1872 \cdot 10^{-5}$	$3,3224 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3,3
VMF211_CF-2	0,5486	$1,5749 \cdot 10^{-5}$	$2,8706 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-3	0,4389	$1,0662 \cdot 10^{-5}$	$2,4292 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-4	0,3292	$6,2848 \cdot 10^{-6}$	$1,9093 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-5	0,2743	$6,4499 \cdot 10^{-6}$	$2,3514 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-6	0,2194	$4,5034 \cdot 10^{-6}$	$2,0522 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-7	0,1646	$3,0599 \cdot 10^{-6}$	$1,8592 \cdot 10^{-5}$		
VMF211_CF-8	0,1097	$1,3936 \cdot 10^{-6}$	$1,2702 \cdot 10^{-5}$		

Die durch Auftragen von $v_{br}/[\text{VIBE}]$ gegen $[\text{VIBE}]$ (Abb. 7.38) ermittelten $A(X_1, X_2)$ und $F(X_1, X_2)$ für das System VIBE/MSA/FN in Chloroform sind in Tab. 7.25 wiedergegeben.

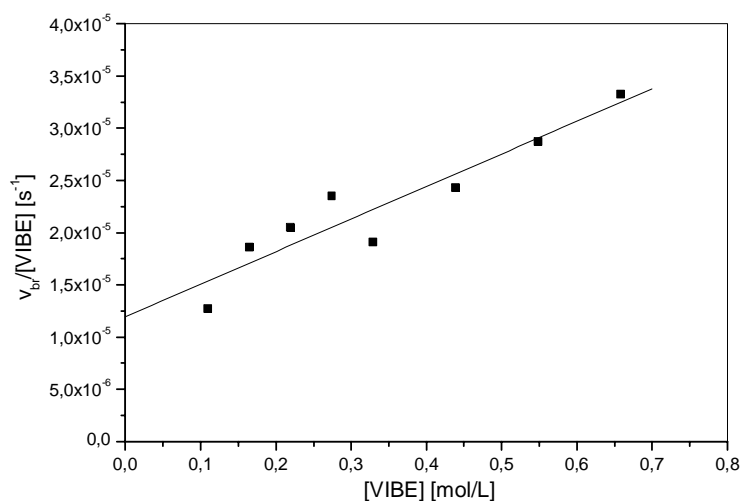


Abb. 7.38. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{VIBE}]$ gegen $[\text{VIBE}]$ für das System VIBE/MSA/FN in Chloroform mit $1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator bei 60°C ($X_1 = 0,5098$, $X_2 = 0,4536$)

Auch in Chloroform wird die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit in einem weiten Bereich der Monomerkonzentration von CT-Komplexen bestimmt (Abb. 7.39). Bei $[\text{VIBE}] = 0,5 \text{ mol/L}$ besteht die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit zu 38% aus dem Teil der freien Monomeren und zu 62% aus dem Teil der CT-Komplexe. Die kritische Monomerkonzentration ist bei $[\text{VIBE}] = 0,3 \text{ mol/L}$.

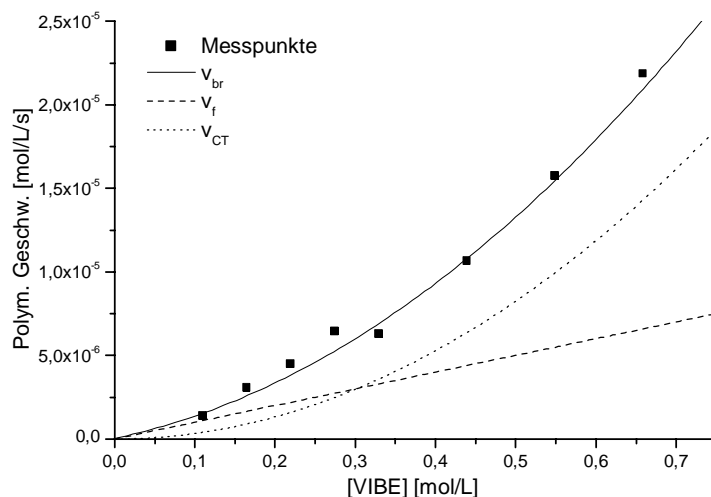


Abb. 7.39. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der VIBE-Konzentration für das System VIBE/MSA/FN in Chloroform mit $[\text{AIBN}] = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ bei 60°C ($X_1 = 0,5098$, $X_2 = 0,4536$)

7.6 Diskussion

Im System VIBE/MSA/FN verlaufen sowohl die beiden binären Copolymerisationen zwischen Donator und Akzeptoren als auch die Terpolymerisation alternierend. Die verwendeten Lösungsmittel THF und Chloroform bzw. die Polymerisation in Masse beeinflussen die Abhängigkeit der Polymerzusammensetzungen von den Monomermischungen nur geringfügig. Die resultierenden Polymeren bestehen immer aus 50 mol-% VIBE und 50 mol-% MSA+FN. Die Polymeren enthalten mehr MSA-Einheiten als die Monomermischungen, obwohl der Komplex MSA/VIBE eine kleinere Komplexbildungskonstante als der Komplex FN/VIBE besitzt. Die Polymerisation erfolgt in Masse schneller als in Lösung, da die Monomerkonzentration in Masse viel höher als in Lösung ist. Geht man allein von den Zusammensetzungen der erhaltenen Polymeren aus, können alle drei Modelle – das Terminal-, Penultimate- und CT-Komplex-Modell – das Polymerisationsverhalten hinreichend beschreiben.

Im Vergleich zum System ANE/MSA/FN (**Kapitel 6**) in Chloroform hat der Austausch des Donatormonomeren ANE gegen VIBE nur wenig Einfluss auf die relativen Reaktivitäten der beiden Akzeptormonomeren MSA und FN. In beiden Fällen ist MSA gegenüber dem Donatorradikal etwa dreimal reaktiver als FN. Der Penultimate-Effekt verhält sich jedoch in beiden Systemen unterschiedlich. Während im System ANE/MSA/FN $R_2^p < R_{23} < R_3^p$ ist, ist beim System VIBE/MSA/FN $R_3^p < R_{23} < R_2^p$, und der vor dem $\sim\text{VIBE}$ -Radikal stehende MSA-Baustein begünstigt eine weitere Anlagerung des selben Monomeren MSA an das VIBE-Kettenende im Vergleich zum Terminal-Modell. Wenn ein MSA-Baustein vor

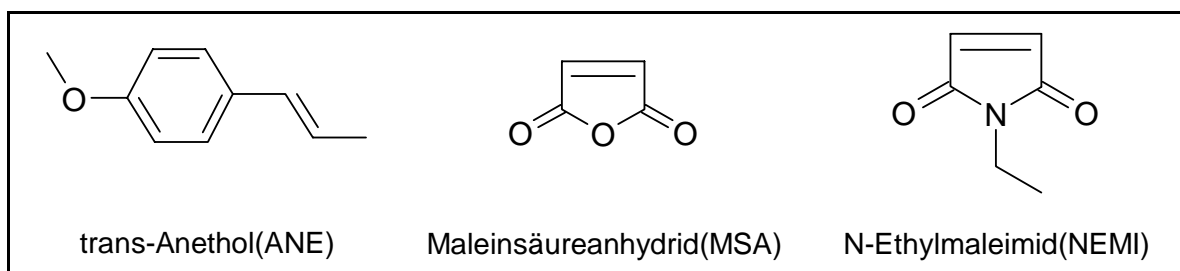
dem \sim ANE-Radikal steht, wird dagegen die Addition des anderen Akzeptormonomeren FN bevorzugt.

Zur Bestimmung der Beteiligung der freien Monomeren und der CT-Komplexe am Polymerisationsprozess sind kinetische Untersuchungen notwendig. Allgemein kann man sagen, dass die binäre Copolymerisation von VIBE und MSA sowohl in THF als auch in Chloroform im untersuchten Monomerkonzentrationsbereich weitgehend mit dem Freimonomer-Modell beschrieben werden kann. Dagegen folgen die binäre Copolymerisation von VIBE und FN sowie die Terpolymerisation von VIBE/MSA/FN vorrangig dem Komplex-Modell. Ein Grund kann daran liegen, dass der Komplex VIBE/FN in THF und CHCl_3 eine größere Komplexbildungskonstante als der Komplex VIBE/MSA hat und bei gleicher Monomerkonzentration mehr Komplexe VIBE/FN als VIBE/MSA gebildet werden.

Das Ausmaß der Beteiligung von freien Monomeren und CT-Komplexen hängt von den Monomerkonzentrationen, von den Monomerverhältnissen und vom Lösungsmittel ab. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen dominiert immer die Polymerisation von freien Monomeren. Mit steigender Monomerkonzentration wächst der Anteil der CT-Komplexe viel schneller als der der freien Monomeren. Nach einem bestimmten „kritischen“ Punkt übersteigt die Polymerisation von Komplexen den Anteil der freien Monomeren. Das selbe System besitzt bei verschiedenen Monomerverhältnissen bzw. Lösungsmitteln unterschiedliche „kritische“ Monomerkonzentrationen.

Die Ergebnisse aus den beiden binären Systemen lassen sich nicht ohne weiteres auf das ternäre System übertragen. Als Beispiele liegen bei beiden binären Systeme VIBE/MSA und VIBE/FN in THF die „kritischen“ Monomerkonzentrationen jeweils über 1,1 mol/L bzw. bei 0,25 mol/L (VIBE). Das aus diesen Monomeren gebildete ternäre System VIBE/MSA/FN hat eine weit niedrigere „kritische“ Monomerkonzentration unter 0,2 mol/L (VIBE) als die beiden binären Systeme.

8 Terpolymerisation von trans-Anethol, Maleinsäureanhydrid und N-Ethylmaleimid in Tetrahydrofuran und Chloroform



Ein weiteres Beispiel für ein System aus einem Donator und zwei Akzeptoren besteht aus den Monomeren trans-Anethol (ANE, M_1 , $e = -1,4^{60)}$, Maleinsäureanhydrid (MSA, M_2 , $e = 2,25^{59)}$ und N-Ethylmaleimid (NEMI, M_3 , $e = 1,94^{86)}$

Neben MSA sind substituierte Maleimide eine Gruppe von viel untersuchten Akzeptormonomeren. Ihre binären Copolymerisationen und Terpolymerisationen mit Donatormonomeren wurden in zahlreichen Arbeiten beschrieben^{85,87,88,89,90,91,92,93}. Durch den Einbau der Maleimide in Copolymere lässt sich die Steifigkeit der Polymerkette erhöhen⁹⁴. Chemisch hat NEMI eine ähnliche Struktur wie MSA; es wurde deshalb häufig als „radikalisch nicht homopolymerisierbar“ bezeichnet²⁸. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass substituierte Maleimide in verschiedenen Lösungsmitteln durchaus eine gewisse Homopolymerisierbarkeit besitzen^{95,96}. In diesem Kapitel wird über den Einfluss der Homopolymerisierbarkeit des NEMI auf das Co- und Terpolymerisationsverhalten des Systems diskutiert.

Die binären Copolymerisationen nach dem Terminal-Modell und dem Penultimate-Modell mit Beteiligung von NEMI lassen sich wie im **Abschnitt 2.1.1** und **2.1.2** beschrieben behandeln. Die Co- und Terpolymerisationen können nach dem Modell der gleichzeitigen Beteiligung von freien Monomeren und CT-Komplexen mit einem homopolymerisierbaren Monomeren (**2.4.1.2** und **2.4.2.2**) betrachtet werden.

8.1 Herstellung der Polymeren

Die Homopolymerisation von NEMI, die binären Copolymerisationen von ANE/MSA, ANE/NEMI und MSA/NEMI sowie die Terpolymerisation von ANE/MSA/NEMI wurden in THF und Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Analog zu den anderen Systemen diente hier AIBN als Initiator, und die Polymerisationstemperatur lag bei 60°C. Alle Monomerlösungen waren klar und farblos. Bei der Zugabe von ANE zu MSA färbt sich die Lösung gelb. Die Polymerisationen verliefen in THF und in Chloroform bei niedrigen Umsätzen homogen.

8.2 Charakterisierung der Polymeren

Die Homopolymerisation von NEMI wurde mittels MALDI-TOF, FTIR und $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Die binären Copolymeren und Terpolymeren aus dem System ANE/MSA/NEMI wurden wie üblich charakterisiert, und die Zusammensetzungen wurden durch Mikroanalyse, UV/VIS-Spektroskopie und Hydrolyse-Titration bestimmt.

8.2.1 MALDI-TOF

Zur Bestätigung der in der neuen Literatur beschriebenen Homopolymerisation von NEMI wurde das entstandene Polymere mittels MALDI-TOF untersucht. Das Ergebnis (Abb. 8.1) zeigt, dass die Massen/Ladungs-Peaksignale mit gleichen Abständen von 125 Dalton auseinander liegen, was genau der Molmasse von NEMI entspricht. Die Homopolymerisation von NEMI führt zu niedrigen Polymerisationsgraden bei ca. 20. Für die Struktur des Polymeren ergibt sich:

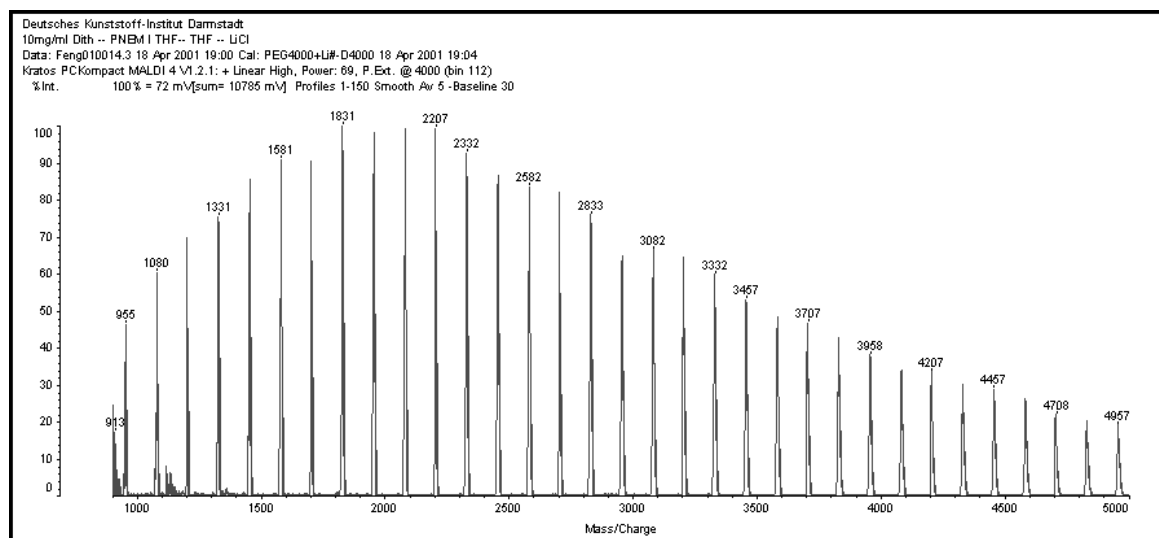


Abb. 8.1. MALDI-TOF Diagramm des in THF hergestellten Poly(NEMI)

Die Peaklagen der MALDI-TOF-Spektren von Poly(NEMI) aus THF und aus anderen Lösungsmitteln waren nicht deckungsgleich. Bei ähnlichen Initiator- und Monomerkonzentration ergibt die Polymerisation in THF die niedrigsten Polymerisationsgrade. Dabei kann die Kettenübertragung mit THF eine entscheidende Rolle gespielt haben. Wegen des geringen Masseunterschieds zwischen dem AIBN-Rest(68,1) und dem THF-Rest (71,1) lässt sich das Kettenglied am Kopf des Polymeren aus THF mittels MALDI-TOF nicht genau identifizieren.

8.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Abb. 8.2 zeigt exemplarisch die UV/VIS-Spektren von zwei ausgewählten Copolymeren und einem Terpolymeren aus dem System ANE/MSA/NEMI in Chloroform. Sie haben erwartungsgemäß die gleiche Form (Abb. 8.2), da ANE die einzige chromophore Komponente ist. Die Absorption bei 277 nm wurde deshalb zur Bestimmung des ANE-Gehalts (Tab. 8.1) in den Polymeren verwendet (Gl. 5.1).

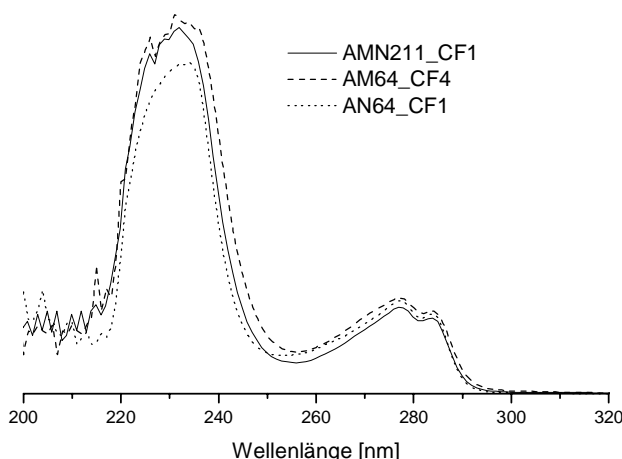


Abb. 8.2. UV/VIS-Spektren von Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI in Chloroform

Tab. 8.1. ANE-Bestimmung in den Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI durch UV/VIS-Spektroskopie (25 mL) in 1,2-Dichlorethan

Probe	W(g)	A ₂₇₇	ANE(Gew.-%)	Probe	W(g)	A ₂₇₇	ANE(Gew.-%)
AMN211_THF1	0,0064	1,31025	48,02	AMN211_CF1	0,0045	1,00631	49,75
AMN523_THF1	0,0053	1,04766	44,38	AMN523_CF1	0,0043	0,9656	49,47
AMN532_THF1	0,005	1,07736	48,68	AMN532_CF1	0,0046	1,02346	49,69
AMN514_THF1	0,0042	0,82782	41,64	AMN514_CF1	0,0038	0,7865	43,03
AMN541_THF1	0,003	0,6647	43,36	AMN541_CF1	0,0043	0,97161	49,85
AMN05_2525_THF	0,0036	0,68537	37,71	AMN05_2525_CF	0,0075	1,4327	45,46
AMN20_2525_THF	0,0044	0,9119	44,99	AMN20_2525_CF	0,0048	1,10385	52,22
AMN50_2525_THF	0,0037	0,78024	43,73	AMN50_2525_CF	0,0051	1,1779	53,14
AMN80_2525_THF	0,0053	1,16732	50,58	AMN80_2525_CF	0,0052	1,19271	52,90
AMN120_2525_THF	0,0065	1,50502	55,51	AMN120_2525_CF	0,0081	1,79884	54,51
AMN160_2525_THF	0,0058	1,27653	51,39	AMN160_2525_CF	0,0046	1,09666	54,06
AMN200_2525_THF	0,0059	1,33993	53,47	AMN200_2525_CF	0,0066	1,47903	53,59
AN28_THF1	0,0056	0,96187	37,80	AN28_CF1	0,0072	1,44479	47,82
AN46_THF1	0,0051	1,06243	46,92	AN46_CF1	0,0060	1,33161	52,20
AN64_THF1	0,0048	1,10014	52,01	AN64_CF1	0,0050	1,20622	55,76
AN82_THF1	0,0042	1,05211	48,02	AN82_CF1	0,0020	0,6573	64,02

8.2.3 FTIR-Spektroskopie

Zur Darstellung der FTIR-Spektren wurden die in THF erhaltenen Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI ausgewählt (Abb. 8.3). Die Valenzschwingungen der Carbonylgruppe von NEMI liegen bei niedrigeren Wellenzahlen (1697 cm^{-1} , 1771 cm^{-1}) als die von MSA (1778 cm^{-1} , 1861 cm^{-1}). Bei der Koexistenz von beiden Komponenten überlagern sich die Peaks und bilden zusammen eine Gruppe von drei mit steigender Wellenzahl abnehmenden Absorptionssignalen, die beim Vergleich mit den IR-Spektren der Polymeren Poly(NEMI), Poly(MSA-NEMI) und Poly(ANE-MSA) deutlich zu erkennen sind. Die Deformationsschwingungen der C=C-Doppelbindung in Benzolring des ANE zeigen sich bei Wellenzahlen von 1513 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} als schmale Peaks, die selbstverständlich nur bei den Polymeren mit ANE-Einheit auftreten.

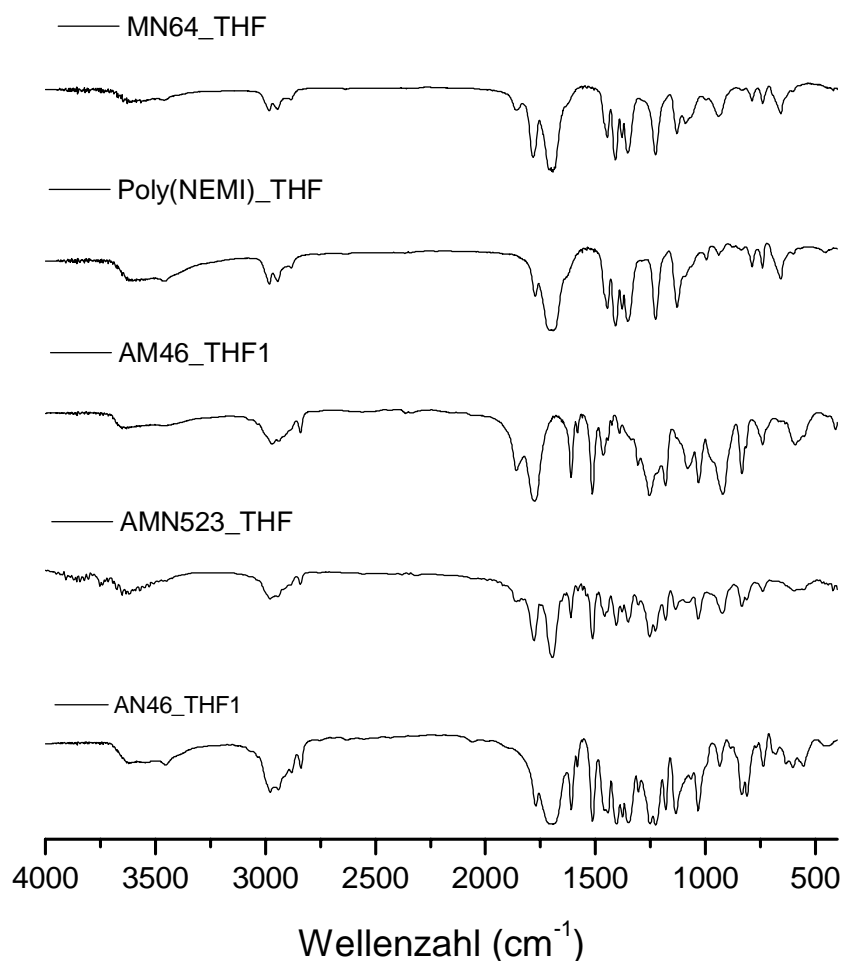


Abb. 8.3. FTIR-Spektren der in THF erhaltenen Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI (KBr-Pressling)

8.2.4 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 8.4) der in THF erhaltenen Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI in DMSO-d_6 zeigen außer den zwei starken Lösungsmittelsignalen bei 2,50 ppm und 3,36 ppm noch deutlich bei 6 - 7,5 ppm die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen in ANE. Das Signal der Protonen der Methoxy-Gruppe des ANE liegt bei 3,7 ppm. Die Methylgruppe in ANE und die Ethylgruppe in NEMI haben chemische Verschiebungen bei 1 ppm. Die Signale der Protonen in MSA und NEMI an der Hauptkette (3,5 - 4,0 ppm) sind schwach und werden von anderen überlagert. Das Signal bei 1,7 ppm stammt von dem AIBN-Rest.

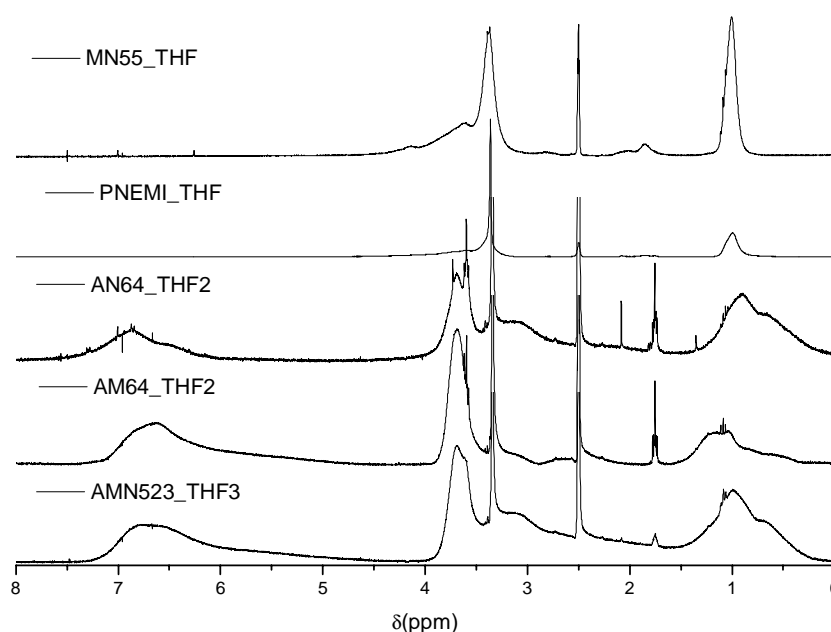


Abb. 8.4. ^1H -NMR-Spektren der in THF erhaltenen Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI in DMSO-d_6

8.2.5 TGA und DSC

Die TGA-Messungen (Abb. 8.5) zeigen hohe Zersetzungstemperaturen bei 350°C für AM46_CF1 und AMN211_THF sowie 390°C für das Polymere AN46_CF1.

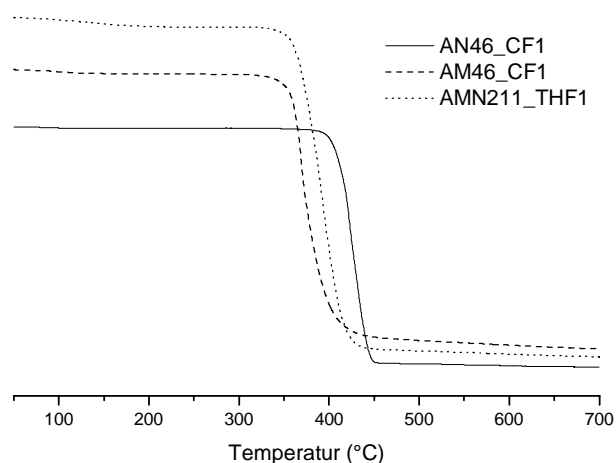


Abb. 8.5. TGA-Untersuchung der in CHCl_3 bzw. in THF hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI

DSC-Untersuchungen (Abb. 8.6) der binären Copolymeren Poly(ANE-MSA) (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:6) ergeben eine Glas temperatur von 267°C und für Poly(ANE-NEMI) (Molverhältnis im Monomeransatz = 6:4) eine Übergangstemperatur von 233°C . Die Glas temperatur des Terpolymeren AMN211_THF1 liegt bei 249°C und somit zwischen den beiden Copolymeren. Mit Zunahme des MSA-Anteils im Monomeransatz steigt die Glas temperatur des erhaltenen Terpolymeren von 241°C (AMN514_THF1) auf 259°C (AMN541_THF1).

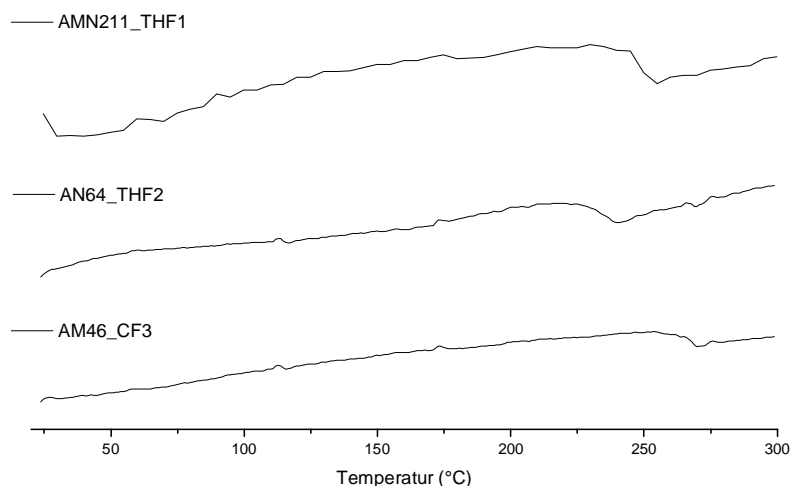


Abb. 8.6. DSC-Untersuchung der in CHCl_3 bzw. in THF hergestellten Co- und Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI

8.2.6 GPC

Die GPC-Kurven der Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI zeigen monomodale Verteilungen der Molekulargewichte (Abb. 8.7). Das in CHCl_3 hergestellte Terpolymere hat ein höheres Molekulargewicht ($4 \cdot 10^4$ g/mol) mit einer breiteren Verteilung ($D = 2,5$) als das entsprechende Polymere aus THF ($M_n = 6 \cdot 10^3$ g/mol, $D = 1,7$).

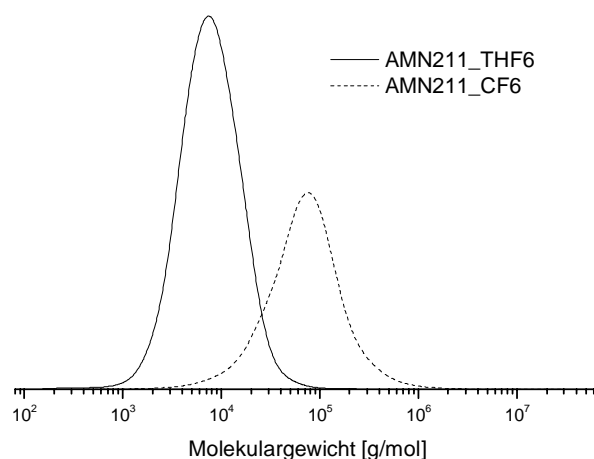


Abb. 8.7. GPC-Untersuchung der Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI

8.2.7 Mikroanalyse

Unter den drei Monomeren ist NEMI das einzige stickstoffhaltige Molekül. Daher lässt sich sein Gehalt in Polymeren durch N-Mikroanalyse bestimmen. Wegen der Unlöslichkeit der

binären Copolymeren Poly(ANE-MSA) in THF und in 1,2-Dichlorethan war die Untersuchung mittels UV/VIS-Spektroskopie und Hydrolyse-Titration nicht möglich. Die Polymerzusammensetzungen wurden in diesen Fällen ausschließlich durch C,H,N-Mikroanalysen bestimmt.

Tab. 8.2. Mikroanalyse der Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI

Probe	C%	N%	H%	NEMI(Gew.-%)	Probe	C%	N%	H%	NEMI(Gew.-%)
AMN211_THF1	67,8	6,35	2,85	25,47	AMN211_CF1	68,39	6,29	2,45	21,89
AMN523_THF1	66,95	6,42	3,63	32,44	AMN523_CF1	67,68	6,41	2,92	26,09
AMN532_THF1	67,51	6,17	2,29	20,46	AMN532_CF1	67,22	6,01	1,78	15,91
AMN514_THF1	67,62	6,53	4,55	40,66	AMN514_CF1	68,52	6,67	3,84	34,32
AMN541_THF1	67,45	5,9	1,19	10,63	AMN541_CF1	67,68	5,92	0,85	7,60
AMN05_2525_THF	64,36	6,02	3,96	35,39	AMN05_2525_CF	66,29	6,11	2,97	26,54
AMN20_2525_THF	66,93	6,34	3,18	28,42	AMN20_2525_CF	67,88	6,25	2,36	21,09
AMN50_2525_THF	67,7	6,45	2,91	26,01	AMN50_2525_CF	68,07	6,26	2,29	20,46
AMN80_2525_THF	68,08	6,49	2,85	25,47	AMN80_2525_CF	68,32	6,36	2,34	20,91
AMN120_2525_THF	68,22	6,44	2,74	24,49	AMN120_2525_CF	68,25	6,37	2,32	20,73
AMN160_2525_THF	67,88	6,38	2,65	23,68	AMN160_2525_CF	68,35	6,36	2,34	20,91
AMN200_2525_THF	68,37	6,45	2,67	23,86	AMN200_2525_CF	68	6,27	2,31	20,64
AM28_THF1	68,09	-	5,90	-	AM64_THF1	68,12	-	5,90	-
AM46_THF1	68,10	-	5,90	-	AM82_THF1	68,15	-	5,97	-
AN28_THF1	65,07	6,57	6,96	62,20	AN28_CF1	67,25	6,685	5,895	52,68
AN46_THF1	67,27	6,69	5,94	53,08	AN46_CF1	68,64	6,88	5,24	46,83
AN64_THF1	68,22	6,87	5,37	47,99	AN64_CF1	68,72	6,98	4,93	44,06
AN82_THF1	69,59	7,01	4,89	43,70	AN82_CF1	66,74	6,63	4,51	40,30
MN28_THF	56,84	9,85	5,66	88,03	MN28_CF	55,78	10,26	5,48	91,69
MN46_THF	56,19	9,01	5,51	80,52	MN46_CF	54,69	9,22	5,1	82,39
MN55_THF	55,81	8,44	5,43	75,42	MN55_CF	54,15	8,59	5,04	76,76
MN64_THF	55,75	8,37	5,46	74,80	MN64_CF	53,28	7,77	4,94	69,44
MN82_THF	53,35	5,85	4,85	52,28	MN82_CF	51,75	6,86	4,76	61,30

8.2.8 Hydrolyse-Titration

Alle Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI sind in THF löslich. Ihr Gehalt an MSA lässt sich durch Hydrolyse-Titration bestimmen (Tab. 8.3). Die Ergebnisse stimmen mit denen der Mikroanalyse überein. Das heißt, dass unter den Hydrolysebedingungen des MSA-Bausteins die NEMI-Einheit unverändert bleibt. Allerdings war der Endpunkt der Titration nicht so scharf wie im Falle des binären Systems VIBE/MSA.

Tab. 8.3. MSA-Bestimmung in den Polymeren des Systems ANE/MSA/NEMI durch Hydrolyse-Titration

Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)	Probe	W(g)	V _{NaOH} (mL)	MSA(Gew.-%)
AMN211_THF1	0,1077	5,83	26,54	AMN211_CF1	0,1334	7,72	28,37
AMN523_THF1	0,1832	8,66	23,18	AMN523_CF1	0,1453	7,25	24,46
AMN532_THF1	0,1541	9,69	30,83	AMN532_CF1	0,1567	11,00	34,42
AMN514_THF1	0,1528	5,52	17,71	AMN514_CF1	0,1221	5,65	22,69
AMN541_THF1	0,2260	21,22	46,04	AMN541_CF1	0,1596	13,86	42,58
AMN05_2525_THF	0,1505	8,26	26,91	AMN05_2525_CF	0,1765	10,08	28,00
AMN20_2525_THF	0,1803	9,78	26,60	AMN20_2525_CF	0,1611	8,76	26,66
AMN50_2525_THF	0,1881	11,62	30,29	AMN50_2525_CF	0,0613	3,31	26,47
AMN80_2525_THF	0,1871	9,13	23,93	AMN80_2525_CF	0,1251	6,69	26,22
AMN120_2525_THF	0,1775	7,25	20,03	AMN120_2525_CF	0,1425	7,20	24,77
AMN160_2525_THF	0,1684	8,57	24,95	AMN160_2525_CF	0,1156	5,90	25,02
AMN200_2525_THF	0,1167	5,40	22,69	AMN200_2525_CF	0,0915	4,81	25,77

8.3 Binäre Copolymerisation

Das binäre System ANE/MSA in Chloroform wurde schon im **Abschnitt 5.3** untersucht. Durch Auftragen der Copolymerzusammensetzungen gegen die Monomerzusammensetzungen aus *Tab. 8.4*, *Tab. 8.5* und *Tab. 8.6* erhält man die Copolymerisationsdiagramme für die Systeme ANE/MSA in THF und für die Systeme ANE/NEMI und MSA/NEMI in THF und Chloroform (*Abb. 8.8* bis *Abb. 8.12*). Die durch die Regressionsanpassung der Copolymerisationsgleichung (Gl. 2.2) an die Messpunkte ermittelten Copolymerisationsparameter sind in *Tab. 8.7* zusammengestellt.

Tab. 8.4. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems ANE/MSA in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{MSA}	ϕ_{ANE}	ϕ_{MSA}
AM28_THF1	0,200	0,800	0,499	0,501
AM46_THF1	0,400	0,600	0,499	0,501
AM64_THF1	0,600	0,400	0,500	0,500
AM82_THF1	0,800	0,200	0,502	0,498

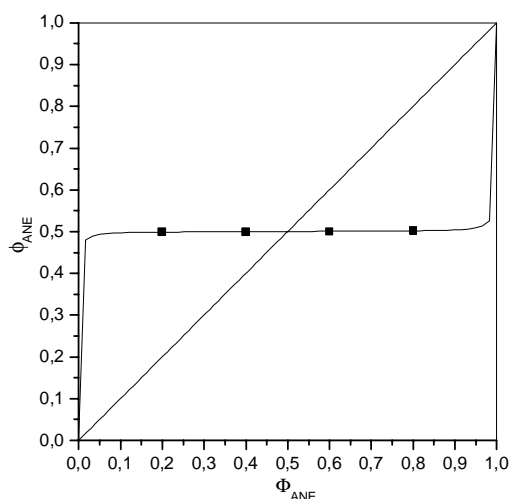


Abb. 8.8. Copolymerisationsdiagramm des Systems ANE/MSA in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 8.5. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems ANE/NEMI in THF und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{NEMI}	ϕ_{ANE}	ϕ_{NEMI}
AN28_THF1	0,226	0,775	0,339	0,661
AN46_THF1	0,437	0,563	0,427	0,573
AN64_THF1	0,636	0,364	0,478	0,522
AN82_THF1	0,823	0,177	0,521	0,479
AN28_CF1	0,224	0,776	0,434	0,566
AN46_CF1	0,435	0,565	0,485	0,515
AN64_CF1	0,634	0,366	0,517	0,483
AN82_CF1	0,822	0,178	0,573	0,427

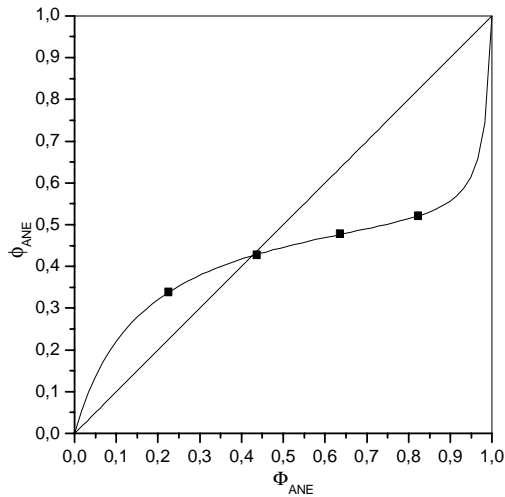


Abb. 8.9. Copolymerisationsdiagramm des Systems ANE/NEMI in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

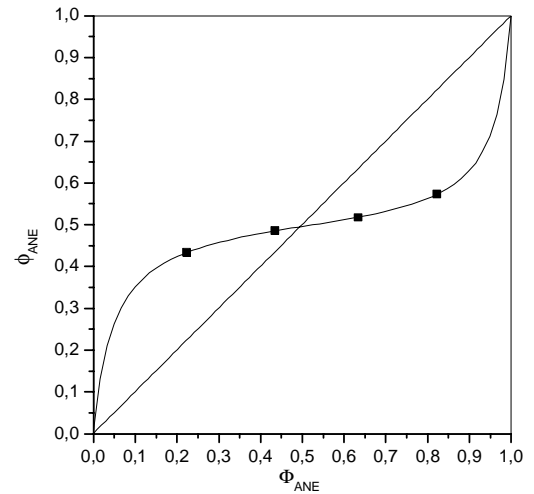


Abb. 8.10. Copolymerisationsdiagramm des Systems ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 8.6. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der binären Copolymerisation des Systems MSA/NEMI in THF und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{NEMI}	ϕ_{MSA}	ϕ_{NEMI}
MN28_THF	0,196	0,804	0,148	0,852
MN46_THF	0,407	0,593	0,236	0,764
MN55_THF	0,509	0,491	0,294	0,706
MN64_THF	0,503	0,497	0,301	0,699
MN82_THF	0,798	0,202	0,538	0,462
MN28_CF	0,221	0,779	0,104	0,896
MN46_CF	0,487	0,513	0,214	0,786
MN55_CF	0,592	0,408	0,279	0,721
MN64_CF	0,725	0,275	0,360	0,640
MN82_CF	0,805	0,195	0,446	0,554

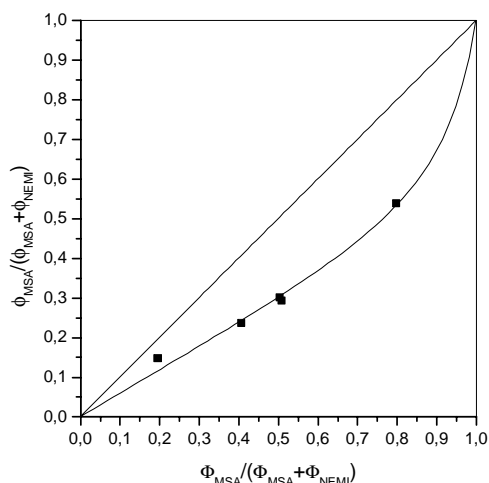


Abb. 8.11. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/NEMI in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

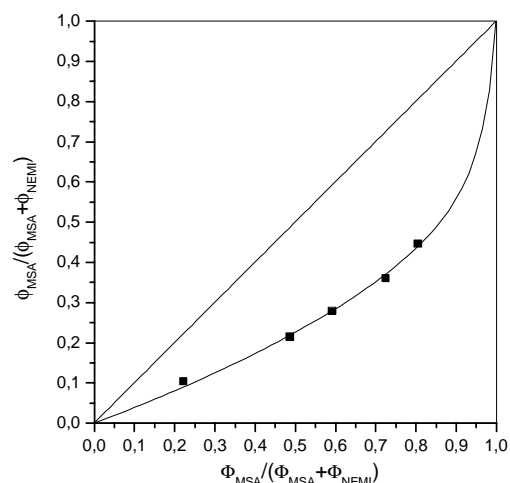


Abb. 8.12. Copolymerisationsdiagramm des Systems MSA/NEMI in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 8.7. Copolymerisationsparameter der Systeme ANE/MSA, ANE/NEMI und MSA/NEMI in THF und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

M ₁	M ₂	Lösungsmittel	r ₁	r ₂
ANE	MSA	THF	0,002	0,001
ANE	NEMI	THF	0,033	0,284
ANE	NEMI	Chloroform	0,079	0,097
MSA	NEMI	THF	0,158	1,676
MSA	NEMI	Chloroform	0,070	2,677

Durch zahlreiche Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln wurde festgestellt, dass ANE nicht homopolymerisierbar ist. Andererseits zeigt ANE in einigen binären Systemen einen Copolymerisationsparameter größer als Null. Ein Grund hierfür könnte der Penultimate-Effekt sein, wodurch der vor dem \sim ANE-Makroradikal stehende Akzeptormonomerbaustein die Anlagerung eines weiteren ANE-Monomeren an das aktive ANE-Kettenende ermöglicht. Ein weiterer Grund könnten die niedrigen Polymerisationsgrade sein, so dass es nicht möglich ist, das Polymere in der üblichen Weise vollständig auszufällen und die Polymerisation wurde nicht erkannt. Damit lassen sich auch die Copolymerisationsparameter der Comonomeren in den binären Systemen ANE/NEMI und MSA/NEMI erklären. Als einziges Monomeres ist NEMI deutlich homopolymerisierbar, wie auch die Copolymerisationsparameter zeigen.

8.4 Terpolymerisation

Aus den mittels UV/VIS-Spektroskopie (Tab. 8.1), Mikroanalyse (Tab. 8.2) und Hydrolyse-Titration (Tab. 8.3) ermittelten Gehalten von ANE, NEMI und MSA in den Polymeren lassen sich die Zusammensetzungen in Molenbrüchen berechnen (Tab. 8.8, Tab. 8.9). Zusammen mit den Daten aus den drei binären Copolymerisationen (Tab. 5.3, Tab. 8.4, Tab. 8.5 und Tab. 8.6) kann man die Slocombe-Diagramme für das System ANE/MSA/NEMI in THF (Abb. 8.13) und in Chloroform (Abb. 8.14) abbilden.

Tab. 8.8. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{MSA}	Φ_{NEMI}	ϕ_{ANE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{NEMI}
AMN211_THF1	0,513	0,260	0,227	0,406	0,339	0,255
AMN523_THF1	0,524	0,199	0,278	0,377	0,297	0,326
AMN532_THF1	0,492	0,324	0,184	0,407	0,390	0,203
AMN514_THF1	0,505	0,108	0,387	0,357	0,230	0,413
AMN541_THF1	0,488	0,419	0,094	0,345	0,554	0,100
AMN05_2525_THF	0,102	0,477	0,421	0,313	0,338	0,348
AMN20_2525_THF	0,296	0,374	0,330	0,379	0,338	0,283
AMN50_2525_THF	0,504	0,263	0,233	0,363	0,381	0,256
AMN80_2525_THF	0,621	0,202	0,178	0,433	0,309	0,258
AMN120_2525_THF	0,715	0,152	0,134	0,484	0,264	0,253
AMN160_2525_THF	0,769	0,123	0,109	0,439	0,322	0,239
AMN200_2525_THF	0,806	0,103	0,091	0,461	0,296	0,244

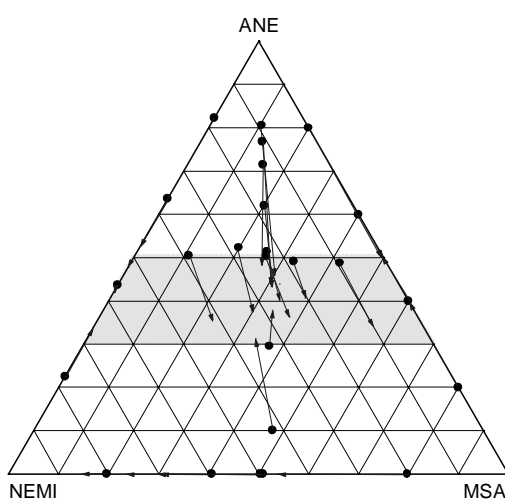


Abb. 8.13. Slocombe-Diagramm des Systems ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 8.9. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Terpolymerisation des Systems ANE/MSA/NEMI in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{ANE}	Φ_{MSA}	Φ_{NEMI}	ϕ_{ANE}	ϕ_{MSA}	ϕ_{NEMI}
AMN211_CF1	0,520	0,248	0,232	0,420	0,362	0,219
AMN523_CF1	0,512	0,204	0,284	0,422	0,315	0,263
AMN532_CF1	0,511	0,309	0,180	0,412	0,432	0,156
AMN514_CF1	0,533	0,102	0,366	0,365	0,291	0,345
AMN541_CF1	0,517	0,395	0,089	0,405	0,522	0,073
AMN05_2525_CF	0,096	0,478	0,426	0,381	0,355	0,264
AMN20_2525_CF	0,294	0,374	0,333	0,444	0,343	0,213
AMN50_2525_CF	0,504	0,262	0,234	0,453	0,341	0,206
AMN80_2525_CF	0,628	0,197	0,175	0,451	0,338	0,211
AMN120_2525_CF	0,727	0,144	0,129	0,468	0,321	0,211
AMN160_2525_CF	0,764	0,125	0,111	0,463	0,324	0,212
AMN200_2525_CF	0,505	0,262	0,233	0,458	0,333	0,209

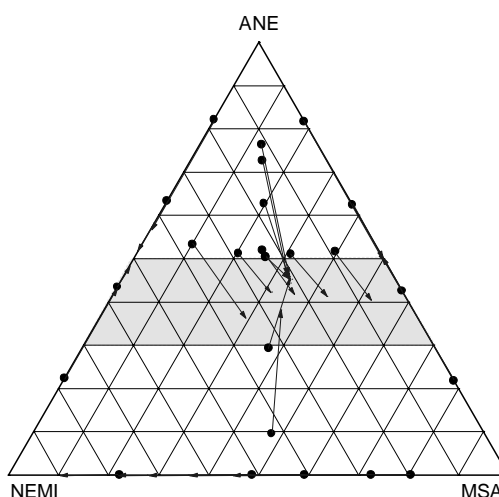


Abb. 8.14. Slocombe-Diagramm des Systems ANE/MSA/NEMI in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Die beiden Slocombe-Diagramme zeigen, dass die Terpolymeren statt zu 50 mol-% nur etwa zu 40 mol-% aus ANE bestehen. Die Summe der beiden Akzeptoren beträgt in den Terpolymeren ca. 60 mol-%. Die Ursache hierfür ist die Homopolymerisierbarkeit von NEMI. Trotzdem wird bei gleichen Konzentrationen MSA stärker in die Polymeren eingebaut als NEMI. Das spricht für eine größere Reaktivität von MSA gegenüber einem \sim ANE-Radikal als von NEMI. Wenn der Molenbruch von MSA im Polymeren größer ist als der von ANE, muss Homowachstum von MSA wegen des Penultimate-Effekts bzw. seine Copolymerisation mit NEMI mitgerechnet werden.

Aufgrund der Homopolymerisierbarkeit von NEMI und der Copolymerisierbarkeit von MSA und NEMI ist die Auswertung der Terpolymerisation nach dem Freimonomer-Modell und dem Komplex-Modell sehr schwierig, so dass hierauf verzichtet werden musste.

8.5 Kinetische Untersuchungen

Die Aussage, dass die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit die Summe der Teilpolymerisationsgeschwindigkeiten von freien Monomeren v_f und der von CT-Komplexen v_{CT} ist, gilt im Prinzip auch für die binären Co- (Gl. 2.68 - Gl. 2.72) und Terpolymerisationen (Gl. 2.83 - Gl. 2.90) mit einem homopolymerisierbaren Monomeren. Aus den drei Monomeren ANE, MSA und NEMI können drei binäre Systeme und ein ternäres System entstehen. Auf kinetische Untersuchungen des binären Systems aus den beiden Akzeptoren (MSA und NEMI) wurde verzichtet, weil die Komplexbildung zwischen ihnen nicht vorstellbar und daher nicht untersucht ist.

8.5.1 Binäre Copolymerisation von trans-Anethol und Maleinsäureanhydrid

Die kinetischen Untersuchungen des binären Systems ANE/MSA wurden in THF und in Chloroform gravimetrisch durchgeführt. Dazu diente die Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Monomerkonzentrationen bei konstanten Monomerverhältnissen und konstanten Initiatorkonzentrationen.

8.5.1.1 Polymerisation in Tetrahydrofuran

Aus den Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten v_{br} der binären Copolymerisationen des Systems ANE/MSA in THF lassen sich die Verhältnisse $v_{br}/[ANE]$ bilden (Tab. 8.10). Die Auftragung von $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ in Abb. 8.15 ergibt für jede Copolymerisationsreihe mit demselben Monomerkonzentrationsverhältnis $X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$ die Vorfaktoren $A(X)$ und $F(X)$ in Gl. 2.62, die in Tab. 8.10 aufgelistet sind.

Tab. 8.10. Kinetische Untersuchung des binären Systems ANE/MSA in THF mit AIBN als Initiator ($1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 60°C ($K = 0,11572 \text{ L/mol}$)

Ansatz	[ANE] [mol/L]	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	v_{br} [mol/L/s]	$v_{br}/[\text{ANE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
AM64-THF1	0,9600	0,6667	$1,0184 \cdot 10^{-5}$	$1,0609 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	1,1
AM64-THF2	0,7200		$4,9512 \cdot 10^{-6}$	$6,8769 \cdot 10^{-6}$		
AM64-THF3	0,4800		$4,4031 \cdot 10^{-6}$	$9,1733 \cdot 10^{-6}$		
AM64-THF4	0,2400		$1,5725 \cdot 10^{-6}$	$6,5524 \cdot 10^{-6}$		
AM46-THF1	0,6400	1,5000	$1,4941 \cdot 10^{-5}$	$2,3346 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,0
AM46-THF2	0,4800		$1,0154 \cdot 10^{-5}$	$2,1154 \cdot 10^{-5}$		
AM46-THF3	0,3200		$5,9857 \cdot 10^{-6}$	$1,8706 \cdot 10^{-5}$		
AM46-THF4	0,1600		$2,1096 \cdot 10^{-6}$	$1,3185 \cdot 10^{-5}$		
AM82-THF1	1,2800	0,2500	$5,0507 \cdot 10^{-6}$	$3,9459 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	1,5
AM82-THF2	0,8000		$2,3511 \cdot 10^{-6}$	$2,9390 \cdot 10^{-6}$		
AM82-THF3	0,3200		$4,2271 \cdot 10^{-7}$	$1,3210 \cdot 10^{-6}$		
AM82-THF4	0,1600		$1,1960 \cdot 10^{-8}$	$7,4754 \cdot 10^{-8}$		
AM28-THF1	0,3200	4,0001	$2,0350 \cdot 10^{-5}$	$6,3597 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	7,5
AM28-THF2	0,2000		$1,0121 \cdot 10^{-5}$	$5,0608 \cdot 10^{-5}$		
AM28-THF3	0,0800		$2,9017 \cdot 10^{-6}$	$3,6273 \cdot 10^{-5}$		
AM28-THF4	0,0400		$7,0845 \cdot 10^{-7}$	$1,7712 \cdot 10^{-5}$		

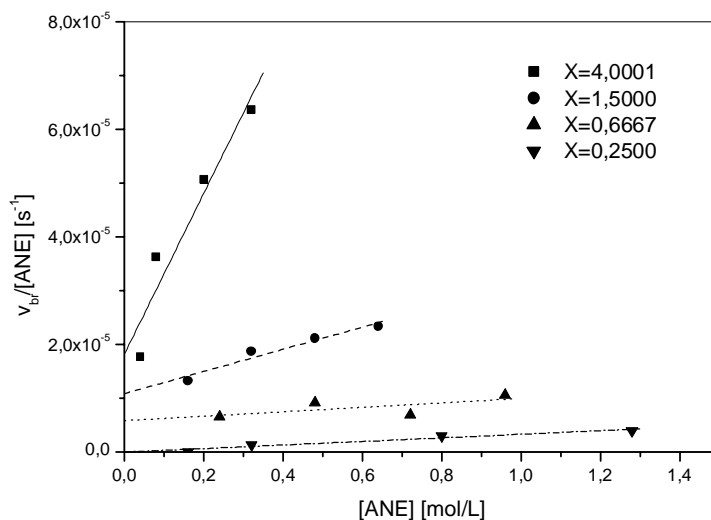


Abb. 8.15. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{ANE}]$ gegen $[\text{ANE}]$ mit unterschiedlichen $X = [\text{MSA}]/[\text{ANE}]$ für das System ANE/MSA in THF mit $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator bei 60°C

Die gemessenen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden in Abhängigkeit von den Monomerkonzentrationen $[\text{ANE}]$ aufgetragen. Zusätzlich werden noch die mit $A(X)$ und $F(X)$ berechneten Teilgeschwindigkeitskurven der freien Monomeren v_f und der CT-

Komplexe v_{CT} angegeben. Die durchgezogene Kurve entspricht der Summe der beiden berechneten Teilgeschwindigkeiten (Abb. 8.16 - Abb. 8.19).

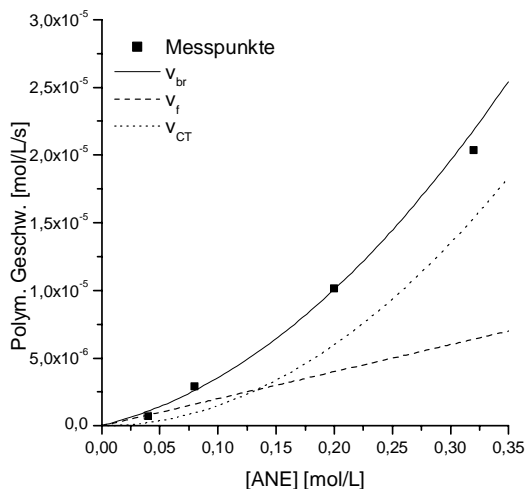


Abb. 8.16. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in THF bei 60°C ($X = 4,0001$, $[\text{AIBN}] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

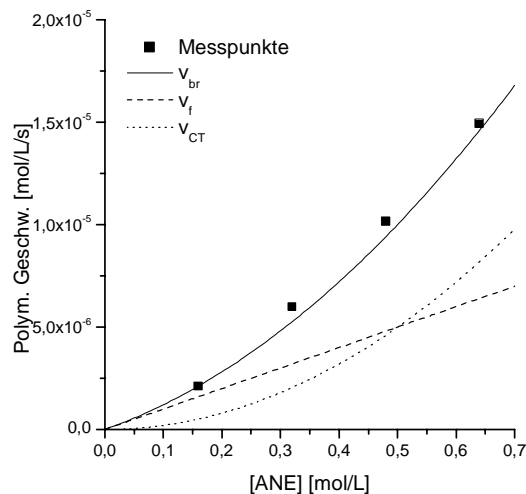


Abb. 8.17. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in THF bei 60°C ($X = 1,5000$, $[\text{AIBN}] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

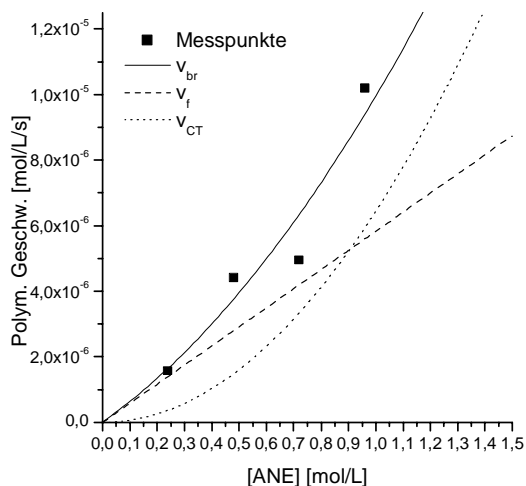


Abb. 8.18. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in THF bei 60°C ($X = 0,6667$, $[\text{AIBN}] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

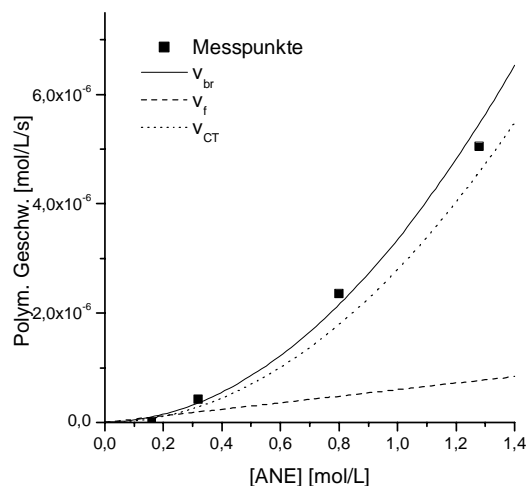


Abb. 8.19. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in THF bei 60°C ($X = 0,2500$, $[\text{AIBN}] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Die ermittelten Werte für $F(X)$ wurden gegen die Monomerverhältnisse X aufgetragen. Ihre lineare Anpassung ergibt einen Achsenabschnitt von 0,216 und eine Steigung von 1,744. Mit Hilfe der Komplexbildungskonstante $K = 0,11572 \text{ L/mol}$ lassen sich die Reaktivitätsverhältnisse zwischen CT-Komplexen und freien Monomeren nach Gl. 2.59 berechnen: $\frac{k_{1cl}}{k_{12}} = 1,867$ und $\frac{k_{2cl}}{k_{21}} = 15,07$. Gegenüber einem $\sim\text{ANE}$ -Makroradikal ist der Komplex $\text{C}_i(\text{ANE/MSA})$ etwa zweimal reaktiver als das freie Monomere MSA. Gegenüber dem $\sim\text{MSA}$ -Radikal ist der Komplex 15 mal reaktiver als freies ANE.

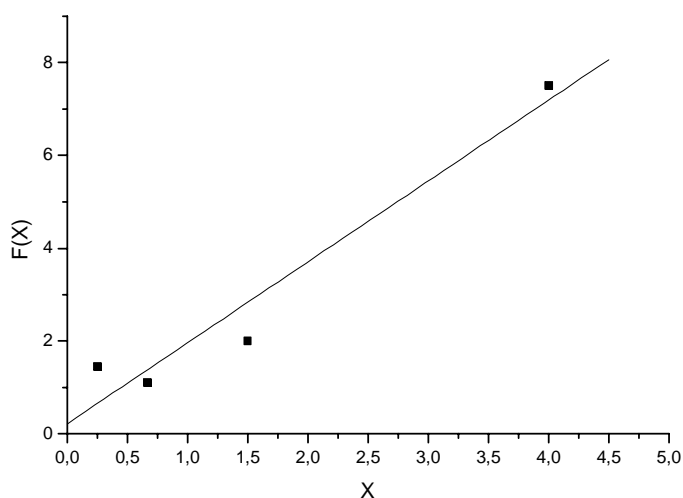


Abb. 8.20. Auftragung von $F(X)$ gegen X für das System ANE/MSA in THF

8.5.1.2 Polymerisation in Chloroform

Die kinetische Untersuchung des Systems ANE/MSA in Chloroform wurde analog zu den Versuchen in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Die Messergebnisse und die durch Auftragen von $v_{br}/[\text{ANE}]$ gegen $[\text{ANE}]$ (Abb. 8.21) ermittelten Werte von $A(X)$ und $F(X)$ sind in Tab. 8.11 wiedergegeben. Die Abhängigkeiten der Polymerisationsgeschwindigkeiten von den Monomerkonzentrationen zeigen Abb. 8.22 - Abb. 8.25.

Tab. 8.11. Kinetische Untersuchung des binären Systems ANE/MSA in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator ($2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) ($K = 0,08584 \text{ L/mol}$)

Ansatz	[ANE][mol/L]	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{br} [\text{mol/L/s}]$	$v_{br}/[\text{ANE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
AM64-CF2	0,7186	0,6498	$1,2201 \cdot 10^{-5}$	$1,6980 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	2,5
AM64-CF3	0,4790		$7,6580 \cdot 10^{-6}$	$1,5986 \cdot 10^{-5}$		
AM64-CF4	0,2395		$2,2452 \cdot 10^{-6}$	$9,3734 \cdot 10^{-6}$		
AM46-CF1	0,6387	1,4621	$2,3993 \cdot 10^{-5}$	$3,7564 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,8
AM46-CF2	0,4790		$1,7013 \cdot 10^{-5}$	$3,5514 \cdot 10^{-5}$		
AM46-CF3	0,3194		$1,0490 \cdot 10^{-5}$	$3,2848 \cdot 10^{-5}$		
AM46-CF4	0,1597		$4,4086 \cdot 10^{-6}$	$2,7609 \cdot 10^{-5}$		
AM82-CF1	1,2775	0,2437	$8,6399 \cdot 10^{-6}$	$6,7633 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	2,5
AM82-CF2	0,7984		$4,7518 \cdot 10^{-6}$	$5,9516 \cdot 10^{-6}$		
AM82-CF3	0,3194		$8,3664 \cdot 10^{-7}$	$2,6197 \cdot 10^{-6}$		
AM82-CF4	0,1597		$3,8718 \cdot 10^{-7}$	$2,4247 \cdot 10^{-6}$		
AM28-CF1	0,3194	3,8988	$2,8583 \cdot 10^{-5}$	$8,9500 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	3,0
AM28-CF2	0,1996		$1,7365 \cdot 10^{-5}$	$8,6996 \cdot 10^{-5}$		
AM28-CF3	0,0798		$4,7502 \cdot 10^{-6}$	$5,9496 \cdot 10^{-5}$		
AM28-CF4	0,0399		$1,9323 \cdot 10^{-6}$	$4,8405 \cdot 10^{-5}$		

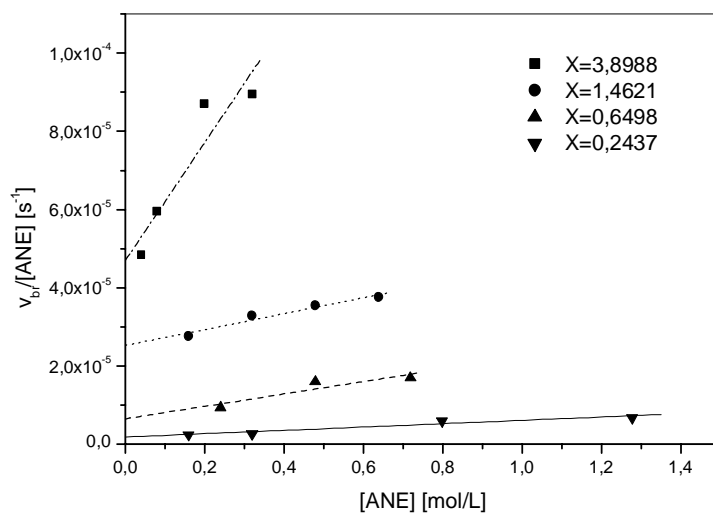


Abb. 8.21. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{ANE}]$ gegen $[\text{ANE}]$ mit unterschiedlichen $X=[\text{MSA}]/[\text{ANE}]$ für das System ANE/MSA in Chloroform bei 60°C mit $2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator

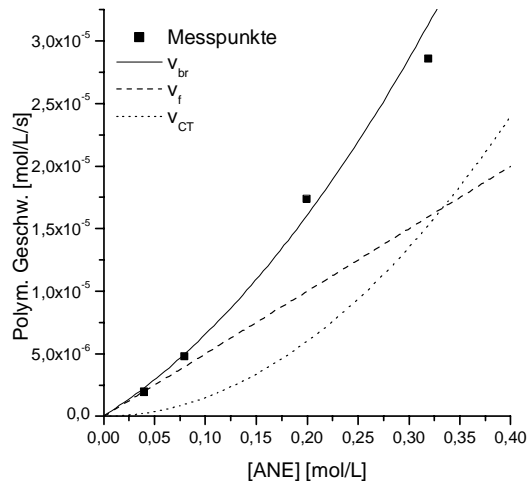


Abb. 8.22. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in Chloroform bei 60°C ($X=3,8988$, $[\text{AIBN}]=2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

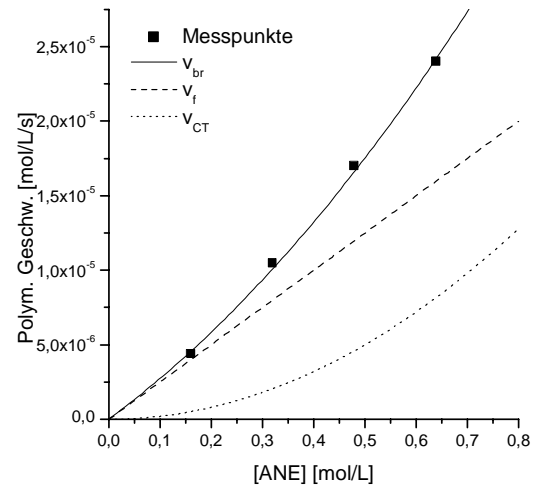


Abb. 8.23. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in Chloroform bei 60°C ($X=1,4621$, $[\text{AIBN}]=2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

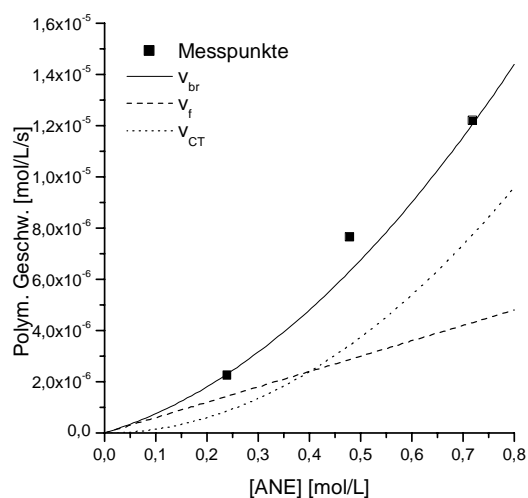


Abb. 8.24. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in Chloroform bei 60°C ($X=0,6498$, $[\text{AIBN}]=2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

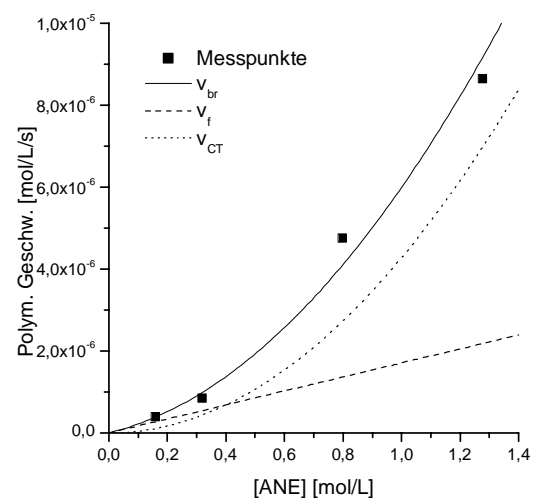


Abb. 8.25. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA in Chloroform bei 60°C ($X=0,2437$, $[\text{AIBN}]=2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Allgemein verhält sich das binäre System ANE/MSA in THF und CHCl_3 sehr ähnlich. In einem großen Monomerkonzentrationsbereich beteiligen sich sowohl freie Monomere als auch CT-Komplexe am Polymerisationsprozess. Die kritische Monomerkonzentration, bei

der die Teilgeschwindigkeit von CT-Komplexen die Teilgeschwindigkeit der freien Monomeren übersteigt, hängt jedoch von den Lösungsmitteln und den Monomerverhältnissen ab.

Die lineare Anpassung an die Auftragung von $F(X)$ gegen X ergibt einen Achsenabschnitt von 1,94 und eine Steigung von 0,40. Mit Kenntnis der Komplexbildungskonstante $K = 0,08584$ lassen sich die Reaktivitätsverhältnisse berechnen: $\frac{k_{1cl}}{k_{12}} = 22,6$ und $\frac{k_{2cl}}{k_{21}} = 4,7$. Gegenüber einem ANE-Makroradikal ist der Komplex $C_1(\text{ANE/MSA})$ 23 mal reaktiver als das freie Monomere MSA. Gegenüber dem MSA-Radikal ist der Komplex etwa fünfmal reaktiver als freies ANE.

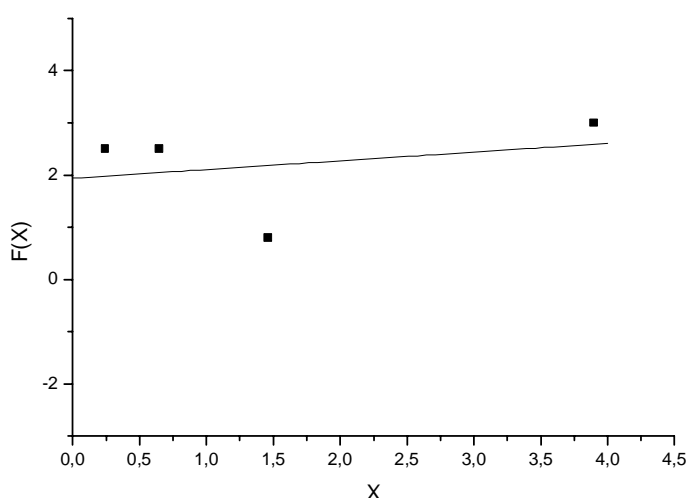


Abb. 8.26. Auftragung von $F(X)$ gegen X beim System ANE/MSA in CHCl_3 bei 60°C mit AIBN als Initiator

Der CT-Komplex ANE/MSA zeigt in CHCl_3 ebenfalls eine höhere Aktivität als die freien Monomeren. Die relativen Werte sind jedoch sehr verschieden von denen in THF. Das freie Monomere MSA ist in THF reaktiver als in CHCl_3 . ANE hingegen hat in CHCl_3 eine größere Reaktivität als in THF. Dafür spielt der Lösungsmittelleffekt eine entscheidende Rolle, da THF und CHCl_3 gleichzeitig auch Donatoren und Akzeptoren sind. Es ist zu vermuten, dass die Komplexierung zwischen Monomeren und Lösungsmitteln den Monomeren eine höhere Reaktivität verleihen kann.

Es ist aber auch zu bemerken, dass die Linearisierung beim Auftragen von $F(X)$ gegen X mit einem großen Fehler behaftet ist und die ermittelten relativen Reaktivitäten von CT-Komplexen und freien Monomeren eher qualitativ als quantitativ betrachtet werden dürfen. Die Fehler kommen einerseits aus der Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten, und andererseits sind die Geschwindigkeitsvorfaktoren $A(X)$ und $A(X)F(X)$ sehr klein, so dass eine geringe Schwankung nur kleine Änderungen der Geschwindigkeitskurven, aber große Änderungen der $F(X)$ -Werte bewirkt.

8.5.2 Binäre Copolymerisation von trans-Anethol und N-Ethylmaleimid

Das binäre System aus ANE und NEMI enthält ein homopolymerisierbares Monomeres (NEMI). Die Polymerisationsgeschwindigkeit folgt aber ähnlichen Gesetzen wie bei einem System aus zwei nicht homopolymerisierbaren Monomeren (**Abschnitt 2.4.1.2**).

8.5.2.1 Polymerisation in Tetrahydrofuran

Das System wurde bei vier unterschiedlichen Monomerverhältnissen mit ANE-Konzentrationen von 0,04 bis 1,02 mol/L untersucht. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe der Dilatometrie oder mittels Gravimetrie über den Umsatz bestimmt (Tab. 8.12). Die Auftragungen (Abb. 8.27) von $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ ergeben die Vorfaktoren $A(X)$ und $F(X)$, mit denen die Teilgeschwindigkeiten von freien Monomeren und von Komplexen ermittelt wurden (Abb. 8.28 - Abb. 8.31).

Tab. 8.12. Kinetische Untersuchung des binären Systems ANE/NEMI in THF mit AIBN als Initiator ($2,03 \cdot 10^{-3}$ mol/L) bei 60°C ($K = 0,07033$ L/mol)

Ansatz	[ANE][mol/L]	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	v_{br} [mol/L/s]	$v_{br}/[ANE]$ [s ⁻¹]	$A(X)$ [s ⁻¹]	$F(X)$ [L/mol]
AN64-THF1	1,0150	0,5775	$2,8602 \cdot 10^{-5}$	$2,8179 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	2,9
AN64-THF2	0,7612		$1,9497 \cdot 10^{-5}$	$2,5612 \cdot 10^{-5}$		
AN64-THF3	0,5075		$1,1009 \cdot 10^{-5}$	$2,1693 \cdot 10^{-5}$		
AN64-THF4	0,2537		$2,5843 \cdot 10^{-6}$	$1,0185 \cdot 10^{-5}$		
AN46-THF1	0,6767	1,2993	$3,8109 \cdot 10^{-5}$	$5,6320 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	7,1
AN46-THF2	0,5075		$2,5521 \cdot 10^{-5}$	$5,0289 \cdot 10^{-5}$		
AN46-THF3	0,3383		$1,3906 \cdot 10^{-5}$	$4,1101 \cdot 10^{-5}$		
AN46-THF4	0,1692		$2,9467 \cdot 10^{-6}$	$1,7419 \cdot 10^{-5}$		
AN82-THF1	1,3533	0,2166	$1,5247 \cdot 10^{-5}$	$1,1266 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	15,1
AN82-THF2	0,8458		$7,3580 \cdot 10^{-6}$	$8,6992 \cdot 10^{-6}$		
AN82-THF3	0,3383		$1,1794 \cdot 10^{-6}$	$3,4859 \cdot 10^{-6}$		
AN82-THF4	0,1692		$2,4256 \cdot 10^{-7}$	$1,4339 \cdot 10^{-6}$		
AN28-THF1	0,3383	3,4649	$4,5652 \cdot 10^{-5}$	$1,3493 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	43,0
AN28-THF2	0,2115		$2,2193 \cdot 10^{-5}$	$1,0495 \cdot 10^{-4}$		
AN28-THF3	0,0846		$2,0448 \cdot 10^{-6}$	$2,4175 \cdot 10^{-5}$		
AN28-THF4	0,0423		$7,8113 \cdot 10^{-8}$	$1,8470 \cdot 10^{-6}$		

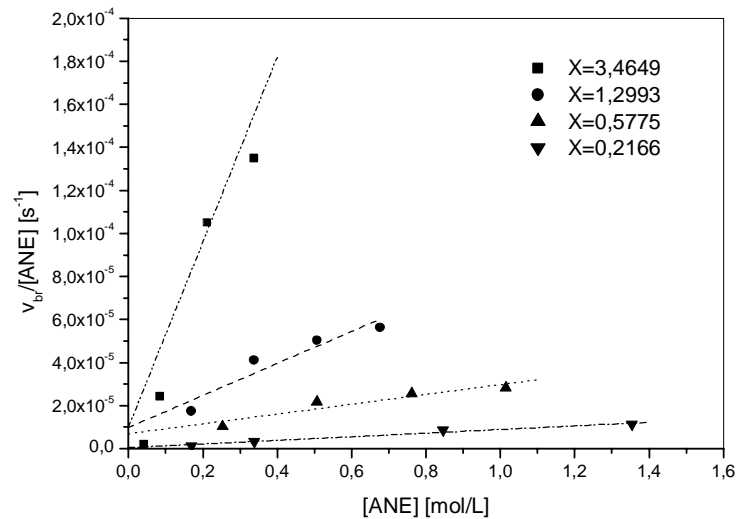


Abb. 8.27. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ mit unterschiedlichen $X = [NEMI]/[ANE]$ für das System ANE/NEMI in THF mit $2,03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator bei 60°C

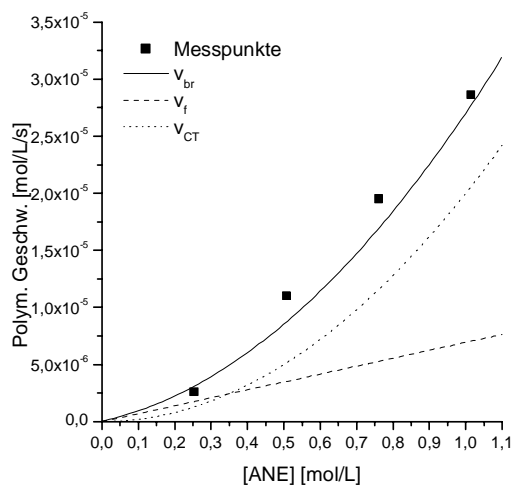


Abb. 8.28. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in THF bei 60°C ($X = 0,5775$, $[AIBN] = 2,03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

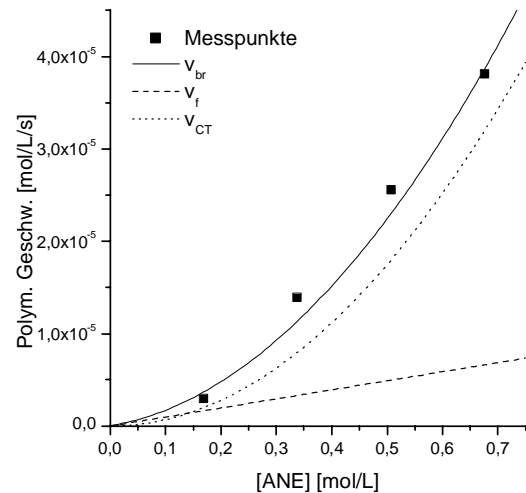


Abb. 8.29. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in THF bei 60°C ($X = 1,2993$, $[AIBN] = 2,03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

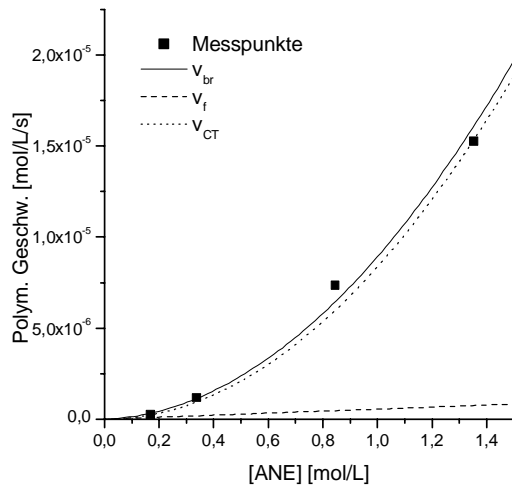


Abb. 8.30. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in THF bei 60°C ($X=0,2166$, $[\text{AIBN}]=2,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

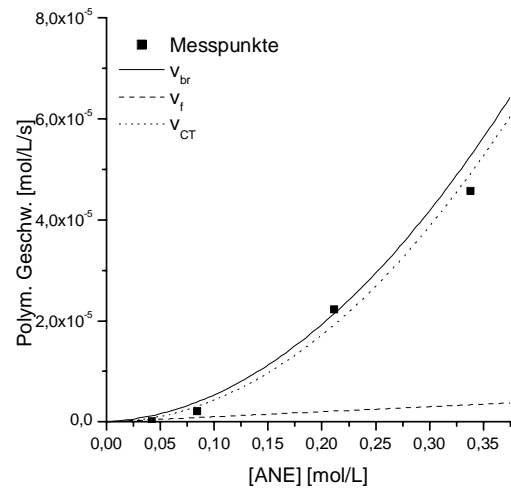


Abb. 8.31. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in THF bei 60°C ($X=3,4649$, $[\text{AIBN}]=2,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

8.5.2.2 Polymerisation in Chloroform

Die kinetische Untersuchung des Systems ANE/NEMI in CHCl_3 erfolgte analog zu der in THF. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.13 wiedergegeben und in Abb. 8.32 - Abb. 8.36 grafisch dargestellt.

Tab. 8.13. Kinetische Untersuchung des binären Systems ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator ($1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) ($K = 0,04354 \text{ L/mol}$)

Ansatz	[ANE][mol/L]	$X = \frac{[M_2]}{[M_1]}$	$v_{br} [\text{mol/L/s}]$	$v_{br}/[\text{ANE}] [\text{s}^{-1}]$	$A(X) [\text{s}^{-1}]$	$F(X) [\text{L/mol}]$
AN64-CF1	1,0261	0,5725	$4,0227 \cdot 10^{-5}$	$3,9205 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	1,0
AN64-CF2	0,7695		$3,0353 \cdot 10^{-5}$	$3,9443 \cdot 10^{-5}$		
AN64-CF3	0,5130		$1,8160 \cdot 10^{-5}$	$3,5398 \cdot 10^{-5}$		
AN64-CF4	0,2565		$7,0059 \cdot 10^{-6}$	$2,7312 \cdot 10^{-5}$		
AN46-CF1	0,6840	1,2882	$5,3457 \cdot 10^{-5}$	$7,8150 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	1,5
AN46-CF2	0,5130		$3,6096 \cdot 10^{-5}$	$7,0359 \cdot 10^{-5}$		
AN46-CF3	0,3420		$2,3405 \cdot 10^{-5}$	$6,8431 \cdot 10^{-5}$		
AN46-CF4	0,1710		$7,4676 \cdot 10^{-6}$	$4,3668 \cdot 10^{-5}$		
AN82-CF1	1,3681	0,2147	$2,1382 \cdot 10^{-5}$	$1,5629 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	2,9
AN82-CF2	0,8550		$1,1386 \cdot 10^{-5}$	$1,3316 \cdot 10^{-5}$		
AN82-CF3	0,3420		$2,7556 \cdot 10^{-6}$	$8,0570 \cdot 10^{-6}$		
AN82-CF4	0,1710		$5,4300 \cdot 10^{-7}$	$3,1753 \cdot 10^{-6}$		
AN28-CF1	0,3420	3,4352	$5,2610 \cdot 10^{-5}$	$1,5382 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	2,3
AN28-CF2	0,2138		$3,2049 \cdot 10^{-5}$	$1,4993 \cdot 10^{-4}$		
AN28-CF3	0,0855		$1,0038 \cdot 10^{-5}$	$1,1740 \cdot 10^{-4}$		
AN28-CF4	0,0428		$3,7916 \cdot 10^{-6}$	$8,8688 \cdot 10^{-5}$		

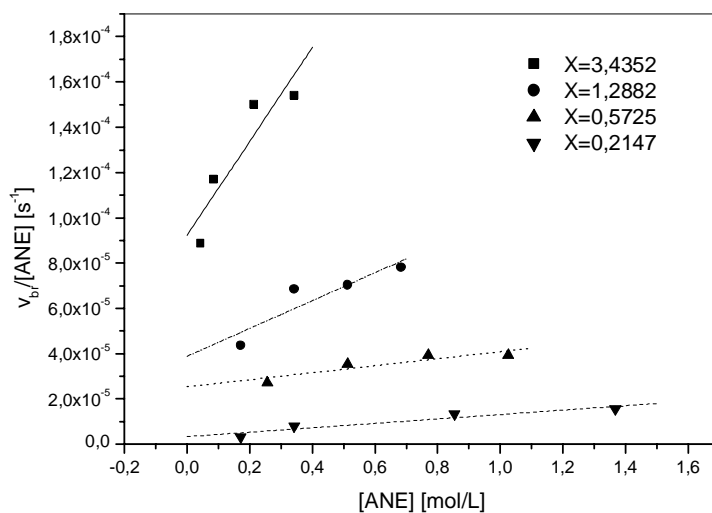


Abb. 8.32. Auftragung des Quotienten $v_{br}/[\text{ANE}]$ gegen $[\text{ANE}]$ mit unterschiedlichen $X = [\text{NEMI}]/[\text{ANE}]$ für das System ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C mit $1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AIBN als Initiator

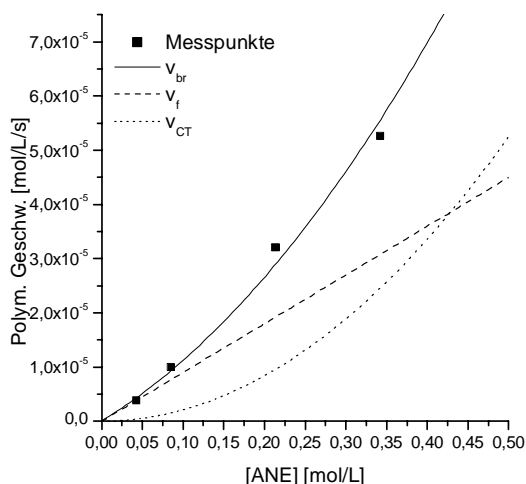


Abb. 8.33. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C ($X=3,4352$, $[AIBN]=1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

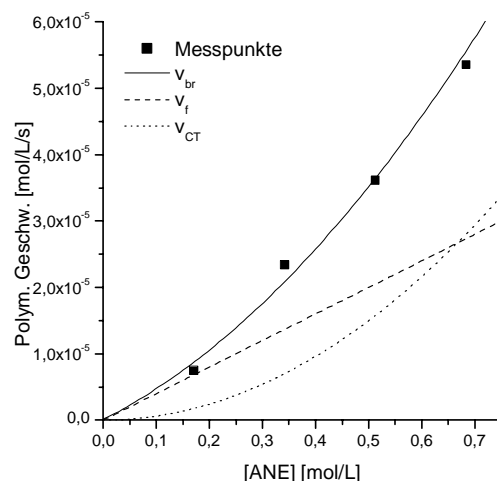


Abb. 8.34. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C ($X=1,2882$, $[AIBN]=1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

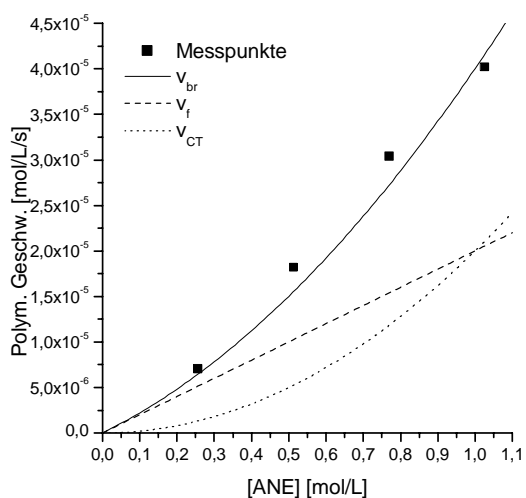


Abb. 8.35. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C ($X=0,5725$, $[AIBN]=1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

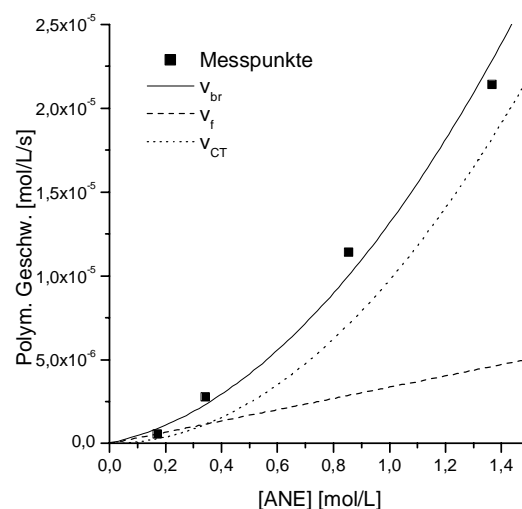


Abb. 8.36. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/NEMI in Chloroform bei 60°C ($X=0,2147$, $[AIBN]=1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Die Untersuchungen der binären Systeme ANE/MSA und ANE/NEMI bei verschiedenen Monomerverhältnissen zwischen Donator und Akzeptor zeigen, dass weder in THF noch in Chloroform ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der kritischen

Monomerkonzentration und dem Monomerverhältnis zu erkennen ist. Die kritische Monomerkonzentration ändert sich mit der Monomerzusammensetzung unregelmäßig. Bei ähnlichen Monomerverhältnissen liegen die kritischen Monomerkonzentrationen in THF niedriger als in CHCl₃, und der CT-Komplex beteiligt sich in THF stärker als in CHCl₃ an dem Polymerisationsprozess.

8.5.3 Terpolymerisation von trans-Anethol, Maleinsäureanhydrid und N-Ethylmaleimid

Das Gesetz der Polymerisationsgeschwindigkeit eines Systems aus zwei nicht homopolymerisierbaren und einem homopolymerisierbaren Monomeren (**Abschnitt 2.4.2.2**) hat die gleiche Form wie ein System aus drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren. Seine Gültigkeit wurde durch die Untersuchung des Systems ANE/MSA/NEMI in THF und Chloroform geprüft.

8.5.3.1 Polymerisation in Tetrahydrofuran

In Tetrahydrofuran wurden für die kinetischen Untersuchungen mehrere Versuchsreihen mit jeweils konstanten Monomerverhältnissen durchgeführt (Tab. 8.14). Dabei wurden die Donator/Akzeptor-Molverhältnisse in den Monormischungen immer bei 1:1 gehalten.

Tab. 8.14. Kinetische Untersuchung des ternären Systems ANE/MSA/NEMI in THF mit AIBN als Initiator bei 60°C

Ansatz	[ANE][mol/L]	v_{br} [mol/L/s]	$V_{br}/[ANE]$ [s^{-1}]
AMN514_THF1	0,9307	$3,7084 \cdot 10^{-5}$	$3,9844 \cdot 10^{-5}$
AMN514_THF2	0,5584	$1,8775 \cdot 10^{-5}$	$3,3621 \cdot 10^{-5}$
AMN514_THF3	0,4654	$1,4580 \cdot 10^{-5}$	$3,1331 \cdot 10^{-5}$
AMN514_THF4	0,2327	$4,4844 \cdot 10^{-6}$	$1,9272 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,8971 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,2147$, $X_2 = 0,7668$			
$A(X_1, X_2) = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 2,0$			
AMN523_THF1	1,1039	$4,2690 \cdot 10^{-5}$	$3,8673 \cdot 10^{-5}$
AMN523_THF2	0,8279	$2,8251 \cdot 10^{-5}$	$3,4123 \cdot 10^{-5}$
AMN523_THF3	0,5519	$1,5971 \cdot 10^{-5}$	$2,8936 \cdot 10^{-5}$
AMN523_THF4	0,4140	$7,8598 \cdot 10^{-6}$	$1,8987 \cdot 10^{-5}$
AMN523_THF5	0,2760	$6,3980 \cdot 10^{-6}$	$2,3184 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,8396 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,3797$, $X_2 = 0,5298$			
$A(X_1, X_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 2,2$			
AMN211-THF1	0,9790	$2,9881 \cdot 10^{-5}$	$3,0522 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF2	0,8159	$2,3027 \cdot 10^{-5}$	$2,8223 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF3	0,6527	$1,7333 \cdot 10^{-5}$	$2,6556 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF4	0,4895	$1,1842 \cdot 10^{-5}$	$2,4191 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF5	0,4079	$9,2562 \cdot 10^{-6}$	$2,2692 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF6	0,3264	$6,9650 \cdot 10^{-6}$	$2,1339 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF7	0,2448	$3,6075 \cdot 10^{-6}$	$1,4736 \cdot 10^{-5}$
AMN211-THF8	0,1632	$2,6967 \cdot 10^{-6}$	$1,6524 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,9117 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,5062$, $X_2 = 0,4426$			
$A(X_1, X_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 1,5$			
AMN532-THF1	1,0259	$3,1303 \cdot 10^{-5}$	$3,0511 \cdot 10^{-5}$
AMN532-THF2	0,7695	$2,2198 \cdot 10^{-5}$	$2,8850 \cdot 10^{-5}$
AMN532-THF3	0,5130	$1,3423 \cdot 10^{-5}$	$2,6166 \cdot 10^{-5}$
AMN532-THF4	0,3847	$9,7102 \cdot 10^{-6}$	$2,5239 \cdot 10^{-5}$
AMN532-THF5	0,2565	$5,6515 \cdot 10^{-6}$	$2,2034 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,8172 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,6592$, $X_2 = 0,3744$			
$A(X_1, X_2) = 2,0 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,5$			
AMN541_THF1	0,9307	$2,5147 \cdot 10^{-5}$	$2,7018 \cdot 10^{-5}$
AMN541_THF2	0,5584	$1,2606 \cdot 10^{-5}$	$2,2573 \cdot 10^{-5}$
AMN541_THF3	0,4654	$1,0908 \cdot 10^{-5}$	$2,3440 \cdot 10^{-5}$
AMN541_THF4	0,2327	$3,8394 \cdot 10^{-6}$	$1,6500 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,8971 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,8587$, $X_2 = 0,1917$			
$A(X_1, X_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 1,5$			

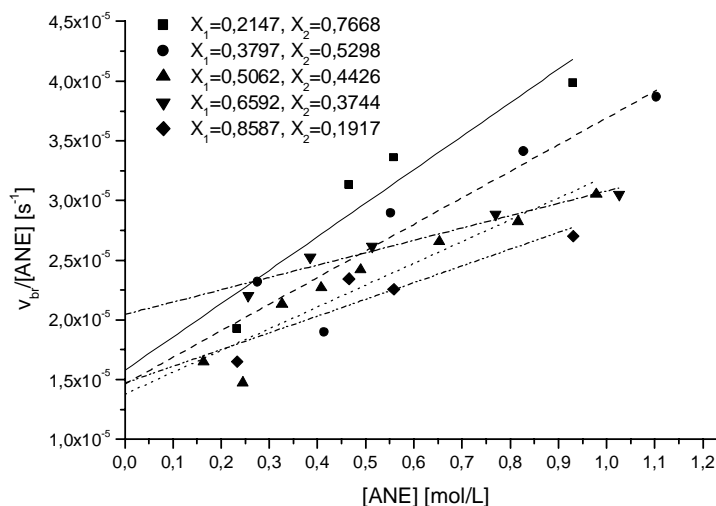


Abb. 8.37. Auftragung des Quotienten von $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ für das System ANE/MSA/NEMI in Tetrahydrofuran mit AIBN als Initiator bei 60°C

Aus Tab. 8.14 wurden die Quotienten von $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ aufgetragen (Abb. 8.37) und damit die Geschwindigkeitsvorfaktoren $A(X_1, X_2)$ und $F(X_1, X_2)$ bestimmt. Die mit $A(X_1, X_2)$ und $F(X_1, X_2)$ berechneten Teilgeschwindigkeiten v_f , v_{CT} und ihre Summe v_{br} wurden zusammen mit den Messpunkten der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten in Abb. 8.38 - Abb. 8.42 aufgetragen. Die gute Übereinstimmung spricht für eine sinnvolle Beschreibung mit dem Modell der gleichzeitigen Beteiligung von freien Monomeren und Komplexen bei der Terpolymerisation von zwei nicht homopolymerisierbaren mit einem homopolymerisierbaren Monomeren.

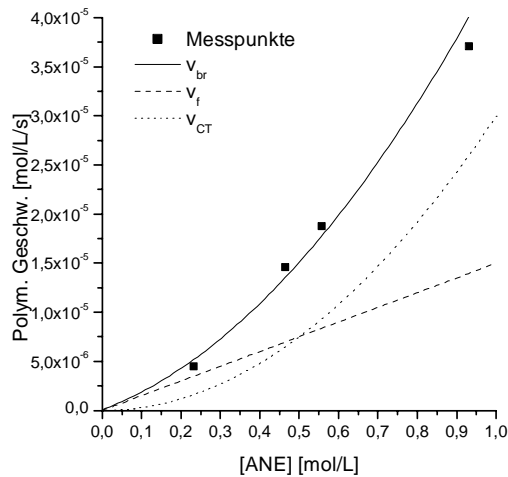


Abb. 8.38. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit $[\text{AIBN}] = 1,8971 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), ($X_1 = 0,2147$, $X_2 = 0,7668$)

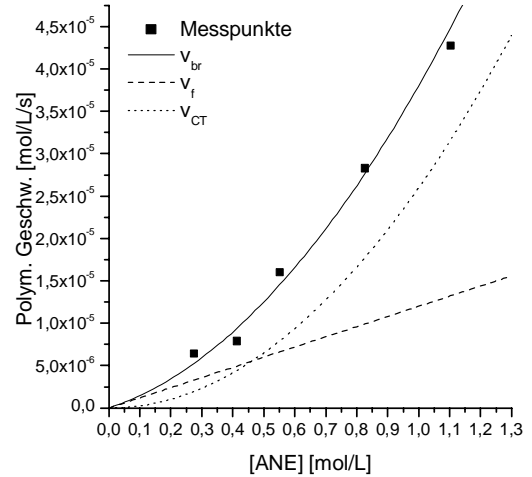


Abb. 8.39. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit $[\text{AIBN}] = 1,8396 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) ($X_1 = 0,3797$, $X_2 = 0,5298$)

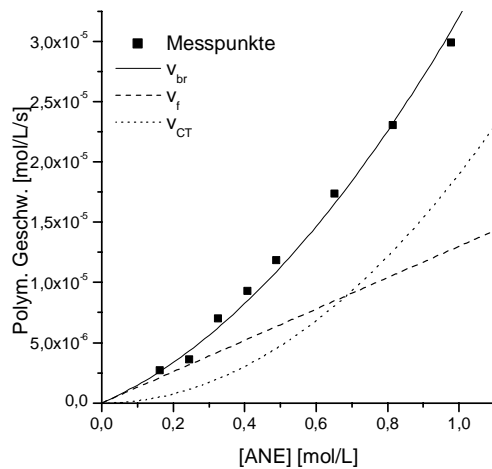


Abb. 8.40. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit $[\text{AIBN}] = 1,9117 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) ($X_1 = 0,5062$, $X_2 = 0,4426$)

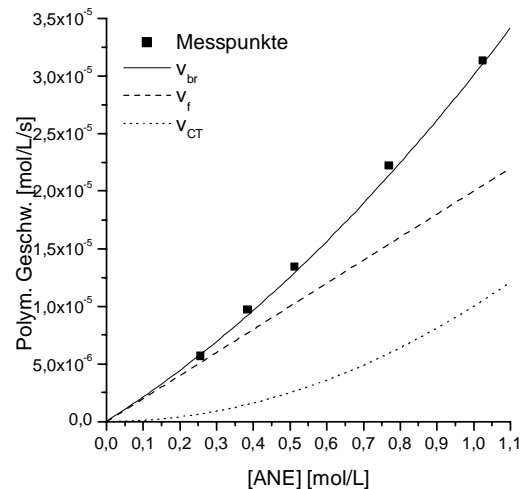


Abb. 8.41. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit $[\text{AIBN}] = 1,8172 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) ($X_1 = 0,6592$, $X_2 = 0,3744$)

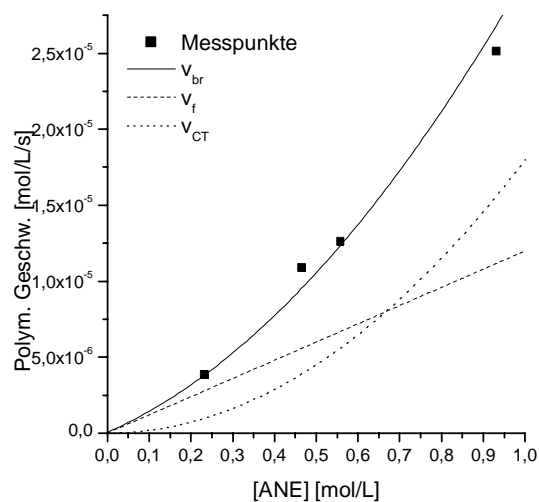


Abb. 8.42. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in THF bei 60°C mit $[\text{AIBN}] = 1,8971 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$ ($X_1 = 0,8587$, $X_2 = 0,1917$)

8.5.3.2 Polymerisation in Chloroform

Die kinetischen Untersuchungen des ternären Systems ANE/MSA/NEMI in Chloroform wurden analog zu denen in THF durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.15 und Abb. 8.43 - Abb. 8.48 wiedergegeben.

Tab. 8.15. Kinetische Untersuchung des ternären Systems ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit AIBN als Initiator bei 60°C

Ansatz	[ANE][mol/L]	v_{br} [mol/L/s]	$V_{br}/[ANE]$ [s ⁻¹]
AMN514_CF1	0,8622	$3,2259 \cdot 10^{-5}$	$3,7416 \cdot 10^{-5}$
AMN514_CF2	0,5173	$1,7499 \cdot 10^{-5}$	$3,3828 \cdot 10^{-5}$
AMN514_CF3	0,4311	$1,5464 \cdot 10^{-5}$	$3,5872 \cdot 10^{-5}$
AMN514_CF4	0,2155	$6,2479 \cdot 10^{-6}$	$2,8987 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,7831 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,1912$, $X_2 = 0,6862$ $A(X_1, X_2) = 3,0 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,3$			
AMN523_CF1	1,0622	$4,4872 \cdot 10^{-5}$	$4,2244 \cdot 10^{-5}$
AMN523_CF2	0,7967	$3,2617 \cdot 10^{-5}$	$4,0942 \cdot 10^{-5}$
AMN523_CF3	0,5311	$2,1559 \cdot 10^{-5}$	$4,0593 \cdot 10^{-5}$
AMN523_CF4	0,3983	$1,4763 \cdot 10^{-5}$	$3,7063 \cdot 10^{-5}$
AMN523_CF5	0,2656	$8,8927 \cdot 10^{-6}$	$3,3488 \cdot 10^{-5}$
AMN523_CF6	0,1328	$3,5872 \cdot 10^{-6}$	$2,7017 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $2,0401 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,3980$, $X_2 = 0,5554$ $A(X_1, X_2) = 3,0 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,4$			
AMN211_CF1	1,0160	$3,3995 \cdot 10^{-5}$	$3,3460 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF2	0,8467	$2,8027 \cdot 10^{-5}$	$3,3102 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF3	0,6773	$2,2812 \cdot 10^{-5}$	$3,3679 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF4	0,5080	$1,5972 \cdot 10^{-5}$	$3,1440 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF5	0,4233	$1,3534 \cdot 10^{-5}$	$3,1970 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF6	0,3387	$1,1300 \cdot 10^{-5}$	$3,3367 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF7	0,2540	$4,7740 \cdot 10^{-6}$	$1,8795 \cdot 10^{-5}$
AMN211_CF8	0,1693	$4,5071 \cdot 10^{-6}$	$2,6617 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,9400 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,4769$, $X_2 = 0,4472$ $A(X_1, X_2) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,5$			
AMN532_CF1	1,0632	$3,2922 \cdot 10^{-5}$	$3,0963 \cdot 10^{-5}$
AMN532_CF2	0,7974	$2,4072 \cdot 10^{-5}$	$3,0186 \cdot 10^{-5}$
AMN532_CF3	0,5316	$1,5562 \cdot 10^{-5}$	$2,9272 \cdot 10^{-5}$
AMN532_CF4	0,3987	$1,1669 \cdot 10^{-5}$	$2,9267 \cdot 10^{-5}$
AMN532_CF5	0,2658	$7,0560 \cdot 10^{-6}$	$2,6545 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,8493 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,6053$, $X_2 = 0,3519$ $A(X_1, X_2) = 2,6 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,2$			
AMN541_CF1	0,8622	$2,3231 \cdot 10^{-5}$	$2,6945 \cdot 10^{-5}$
AMN541_CF2	0,5173	$1,2627 \cdot 10^{-5}$	$2,4409 \cdot 10^{-5}$
AMN541_CF3	0,4311	$1,0578 \cdot 10^{-5}$	$2,4538 \cdot 10^{-5}$
AMN541_CF4	0,2155	$4,6386 \cdot 10^{-6}$	$2,1521 \cdot 10^{-5}$
[AIBN] = $1,7812 \cdot 10^{-3}$ (mol/L), $X_1 = 0,7647$, $X_2 = 0,1716$ $A(X_1, X_2) = 2,0 \cdot 10^{-5}$, $F(X_1, X_2) = 0,4$			

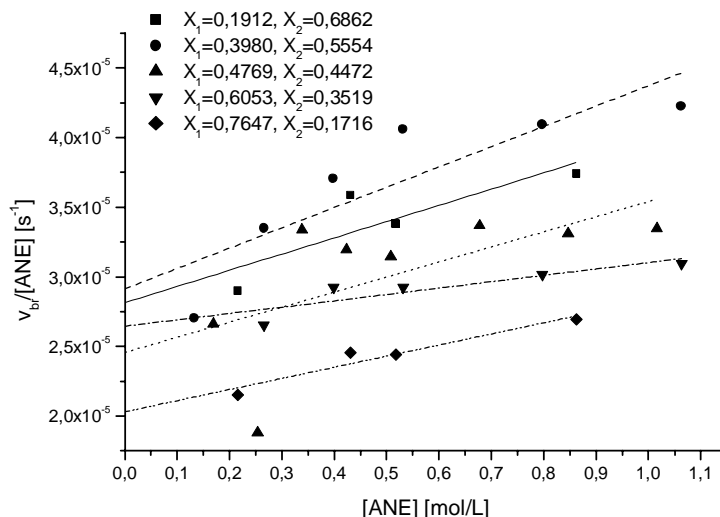


Abb. 8.43. Auftragung des Quotienten von $v_{br}/[ANE]$ gegen $[ANE]$ für das System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit AIBN als Initiator bei 60°C

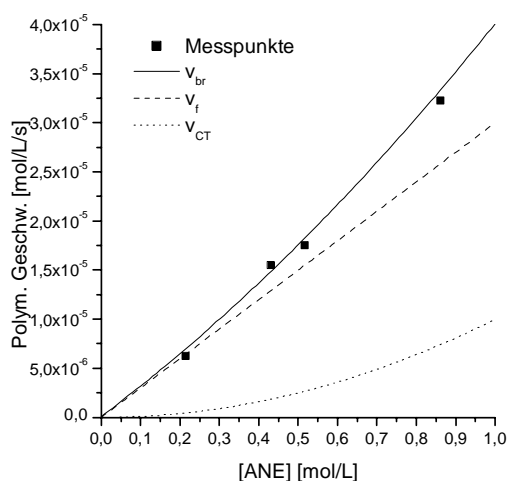


Abb. 8.44. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit $[AIBN]=1,7831 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) bei 60°C ($X_1=0,1912, X_2=0,6862$)

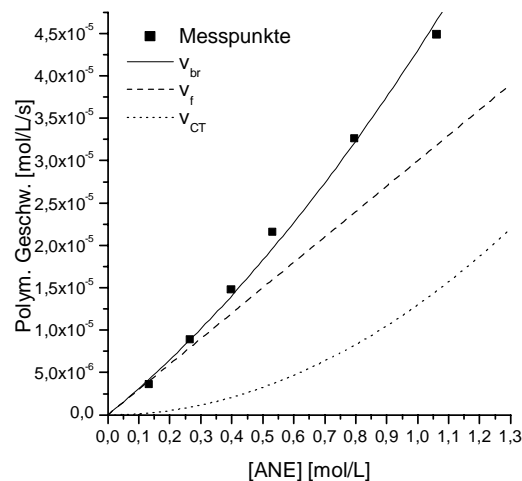


Abb. 8.45. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit $[AIBN]=2,0401 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) bei 60°C ($X_1=0,3980, X_2=0,5554$)

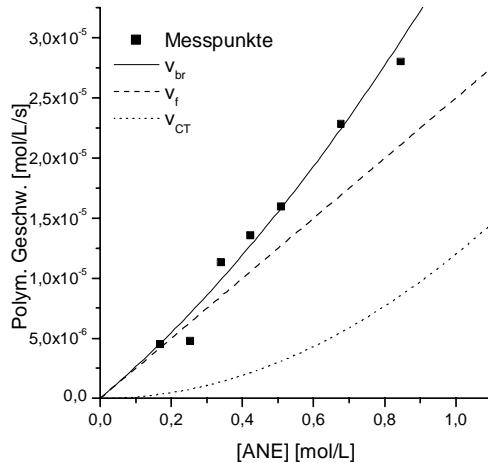


Abb. 8.46. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit $[\text{AIBN}] = 1,9400 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) bei 60°C ($X_1 = 0,4769$, $X_2 = 0,4472$)

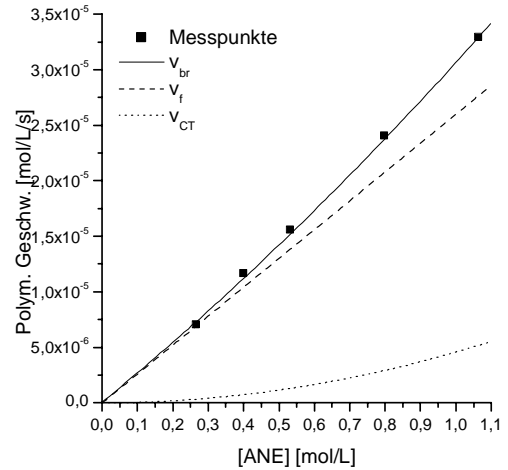


Abb. 8.47. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit $[\text{AIBN}] = 1,8493 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) bei 60°C ($X_1 = 0,6053$, $X_2 = 0,3519$)

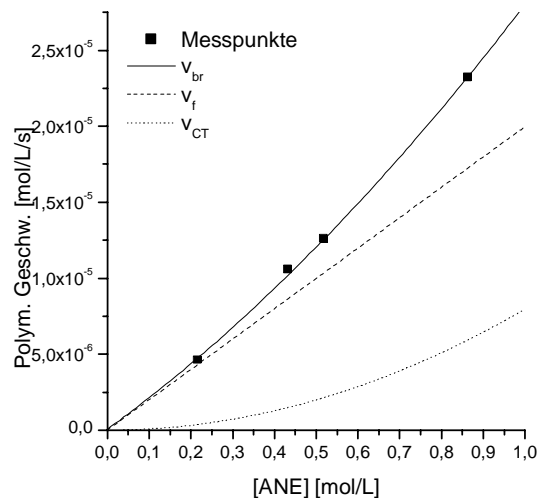


Abb. 8.48. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der ANE-Konzentration beim System ANE/MSA/NEMI in Chloroform mit $[\text{AIBN}] = 1,7812 \cdot 10^{-3}$ (mol/L) bei 60°C ($X_1 = 0,7647$, $X_2 = 0,1716$)

Die grafischen Auswertungen der Polymerisationsgeschwindigkeiten nach dem Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und CT-Komplexen zeigen für das System ANE/MSA/NEMI einen Unterschied in THF und in Chloroform. Bei ähnlichen Monomerverhältnissen und Monomerkonzentrationen sind die CT-Komplexe in THF reaktiver als in Chloroform. Das stimmt mit der Tatsache überein, dass die CT-Komplexe

$C_I(\text{ANE/MSA})$ und $C_{II}(\text{ANE/NEMI})$ in THF größere Bildungskonstanten haben als in Chloroform.

8.6 Diskussion

Die Homopolymerisierbarkeit von NEMI wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt und zeigt sich auch bei der Copolymerisation mit MSA und mit ANE durch einen deutlich von Null verschiedenen Copolymerisationsparameter. Die Terpolymeren des Systems ANE/MSA/NEMI enthalten weniger als 50 mol-% das Donatormonomere ANE, was ebenfalls auf die Homopolymerisierbarkeit von NEMI zurückzuführen ist.

Bei den Systemen ANE/NEMI und MSA/NEMI besitzen die Comonomeren ANE und MSA Copolymerisationsparameter deutlich größer als Null. Dies lässt sich mit dem Penultimate-Effekt erklären, wodurch die vor dem ANE- bzw. MSA-Kettenende stehende NEMI-Einheit das Homowachstum von ANE bzw. MSA im geringen Umfang ermöglicht.

Für die Kinetik der Co- und Terpolymerisation zwischen Akzeptoren und Donatoren, von denen eines homopolymerisieren kann, gelten analoge Gesetze wie für die Terpolymerisation von drei nicht homopolymerisierbaren Monomeren. Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Summe der Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren und der Komplexe. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen dominiert der Anteil von freien Monomeren, und mit der wachsenden Monomerkonzentration steigt der Anteil der CT-Komplexe schneller als der der freien Monomeren. Nach einem kritischen Punkt übernimmt die Polymerisation der CT-Komplexe den Hauptanteil der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit.

Die CT-Komplexe ANE/MSA und ANE/NEMI haben in THF größere Bildungskonstanten als in Chloroform. Bei gleichen Monomerkonzentrationen werden daher mehr Komplexe in THF als in CHCl_3 gebildet. Dem zufolge beteiligen sich die Komplexe bei ähnlichen Monomerverhältnissen und Monomerkonzentrationen in THF stärker an dem gesamten Polymerisationsprozess als in Chloroform. Beim gleichen Monomerverhältnis ist die kritische Monomerkonzentration in THF niedriger als in CHCl_3 . Schon bei niedrigen Monomerkonzentrationen dominieren die CT-Komplexe in THF die Gesamtpolymerisation.

Die kinetischen Untersuchungen des binären Systems ANE/MSA ergeben das Reaktivitätsverhältnis des CT-Komplexes ANE/MSA zu den freien Monomeren ANE bzw. MSA. Sowohl in THF als auch in CHCl_3 ist der Komplex viel reaktiver als die freien Monomeren. Dadurch lässt sich erklären, warum die CT-Komplexe in der Monomermischung zwar nur sehr niedrige Konzentrationen haben, aber sich trotzdem deutlich an dem gesamten Polymerisationsprozess beteiligen. Es ist aber auch zu bemerken, dass die Linearisierung beim Auftragen von $F(X)$ gegen X nur bescheiden gut ist und die ermittelten relativen Reaktivitäten von CT-Komplexen und freien Monomeren eher

qualitativ als quantitativ betrachtet werden dürfen. Die Fehler kommen einerseits aus der Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten, und andererseits sind die Geschwindigkeitsvorfaktoren $A(X)$ und $A(X)F(X)$ sehr klein, so dass eine geringe Schwankung nur kleine Änderungen der Geschwindigkeitskurven, aber große Änderungen der $F(X)$ -Werte bewirkt.

9 Quaterpolymerisationen

Im Rahmen der Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation zwischen Akzeptor- und Donatormonomeren wurden die Copolymerisationsversuche erstmals von binären über ternäre auf quaternäre Systeme erweitert. Von solchen Arbeiten ist noch nichts in der Literatur bekannt. Ein quaternäres System kann sich aus folgenden Kombinationen bilden:

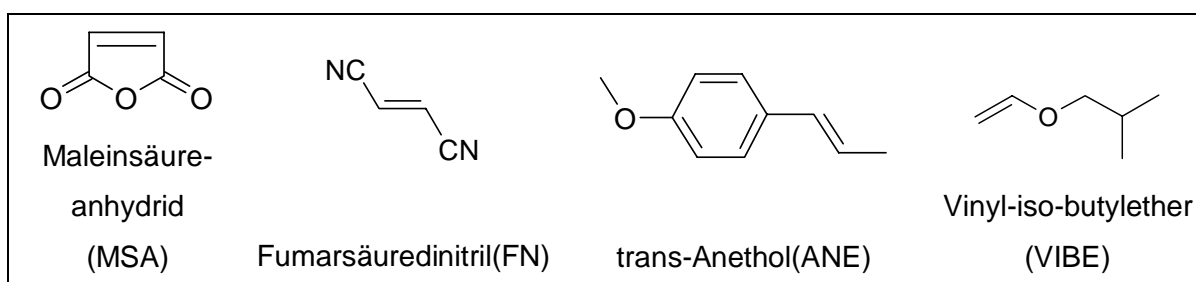
- 1) ein Donator und drei Akzeptoren ($1xD+3xA$)
- 2) ein Akzeptor und drei Donatoren ($1xA+3xD$)
- 3) zwei Donatoren und zwei Akzeptoren ($2xD+2xA$)

Geht man von einem quaternären System aus, das aus zwei nicht homopolymerisierbaren Donatoren und zwei nicht homopolymerisierbaren Akzeptoren besteht, sind nach dem Terminal-Modell acht Wachstumsschritte und zehn bimolekulare Kettenabbruchsorten möglich. Dabei wurden die Wachstumsschritte zwischen den jeweils beiden elektronisch ähnlichen Monomeren nicht berücksichtigt.

Die vollständige Behandlung der Kinetik eines quaternären Systems mit Berücksichtigung von allen Polymerisationsparametern und Komplexierungsmöglichkeiten zwischen Donator- und Akzeptormonomeren ist sehr aufwendig. Die vielfältigen Einflüsse der zahlreichen Parameter lassen sich nur schwer identifizieren und getrennt behandeln. Die Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit lag deshalb darin, Zusammenhänge zwischen den Polymerzusammensetzungen und den Monomeransätzen zu untersuchen, grafisch darzustellen und herauszufinden, ob auch bei quaternären Systemen die erhaltenen Polymeren unabhängig von den Monomerzusammensetzungen aus 50 mol-% Donatoren und 50 mol-% Akzeptoren bestehen.

Die Polymerisationen wurden analog zu den binären und ternären Systemen durchgeführt. Bei der Auswahl der vier Monomeren musste auf ihre analytische Bestimmbarkeit geachtet werden. In einem quaternären System müssen mindestens drei Komponenten im erhaltenen Polymeren unabhängig voneinander quantitativ bestimmbar sein.

9.1 Quaterpolymerisation von Maleinsäureanhydrid, Fumarsäuredinitril, trans-Anethol und Vinyl-iso-butylether in Tetrahydrofuran und Chloroform



Aus den Monomeren Maleinsäureanhydrid (MSA), Fumarsäuredinitril (FN), trans-Anethol (ANE) und Vinyl-iso-butylether (VIBE) bildet sich ein quaternäres System aus zwei Akzeptoren und zwei Donatoren.

Die entstandenen Quaterpolymeren wurden durch UV/VIS, FTIR, NMR, GPC und DSC charakterisiert. In den Abbildungen *Abb. 9.1* bis *Abb. 9.5* sind die Ergebnisse dargestellt.

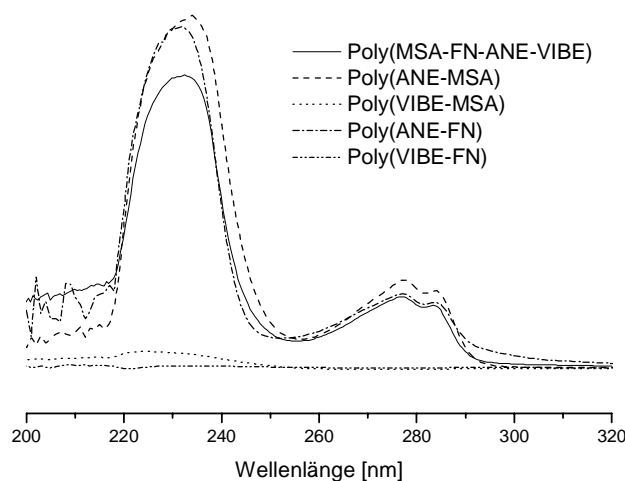


Abb. 9.1. UV/VIS-Spektren der Polymeren des quaternären Systems MSA/FN/ANE/VIBE in 1,2-Dichlorethan

Alle UV/VIS-Spektren der Polymeren mit ANE haben eine ähnliche Form, da ANE die einzige UV-aktive Monomereinheit ist. Die Polymeren Poly(VIBE-MSA) und Poly(VIBE-FN) zeigen keine Absorptionen im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 320 nm.

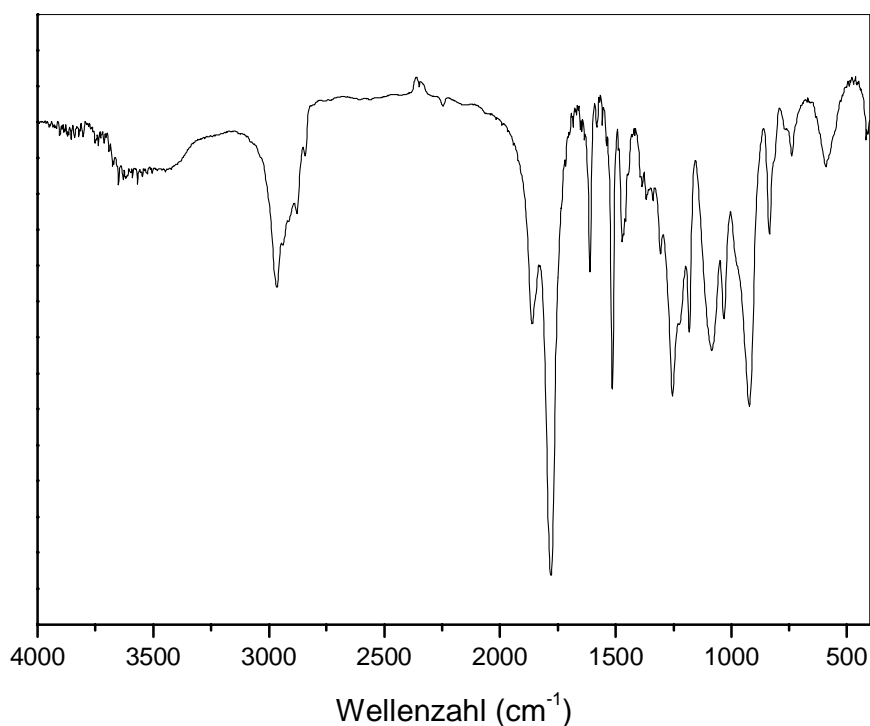


Abb. 9.2. FTIR-Spektrum des in Chloroform erhaltenen Quaterpolymeren Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 2:1:2:3) (KBr-Pressling)

Das FTIR-Spektrum des in CHCl_3 hergestellten Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 2:1:2:3) zeigt die charakteristischen C=O-Valenzschwingungen der MSA-Einheit bei 1780 cm^{-1} und 1861 cm^{-1} . Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe bei 2247 cm^{-1} ist sehr schwach. Die C=C-Valenzschwingungen in aromatischem System bei 1514 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} lassen sich zurückführen auf die Anwesenheit von ANE in den Polymeren. Die C-O Valenzschwingung der Etherbindung von VIBE tritt bei 1090 cm^{-1} auf, die von ANE verschiebt sich nach 1031 cm^{-1} .

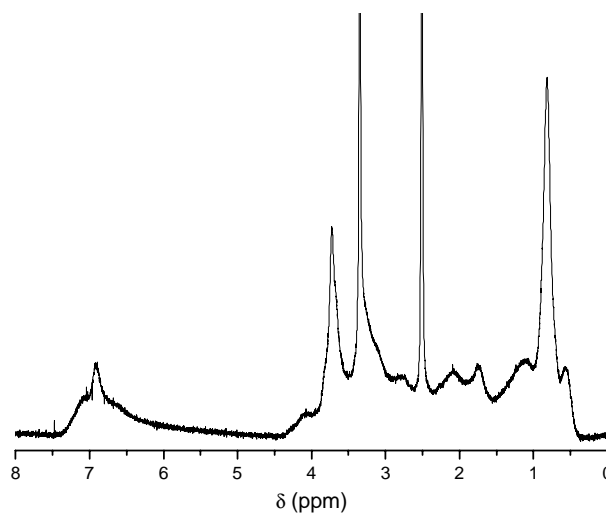


Abb. 9.3. ^1H -NMR-Spektrum des in THF hergestellten Quaterpolymeren Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 3:2:1:2) in DMSO-d_6

Das ^1H -NMR-Spektrum von Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) zeigt außer den beiden Lösungsmittelsignalen bei 2,50 ppm und 3,36 ppm noch die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen und der Methoxy-Gruppe des ANE bei 7 ppm und 3,7 ppm und die der Methylgruppen des VIBE bei 0,8 ppm. Die ^1H -NMR-Signale von MSA und FN ($\delta=3\text{--}4$ ppm) lassen sich nicht erkennen, da sie schwach und von denen der anderen Monomereinheiten überlagert sind.

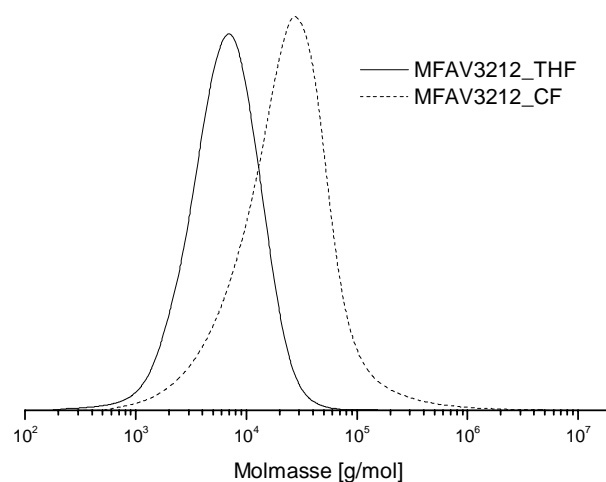


Abb. 9.4. GPC-Untersuchung der in THF und Chloroform hergestellten Quaterpolymeren des Systems MSA/FN/ANE/VIBE

Das Molekulargewicht wurde mittels GPC mit eng verteiltem Polystyrol als Standard bestimmt. Die Molekulargewichte erreichen bei der Quaterpolymerisation 4000 - 20000 g/mol. Das entspricht 40 - 200 Monomereinheiten. Die Polydispersitäten D von 1,7 - 3,0

sind typische Werte für Polymere aus radikalischen Polymerisationen. Auch hier liefert die Quaterpolymerisation in Chloroform höhere Polymerisationsgrade als in THF.

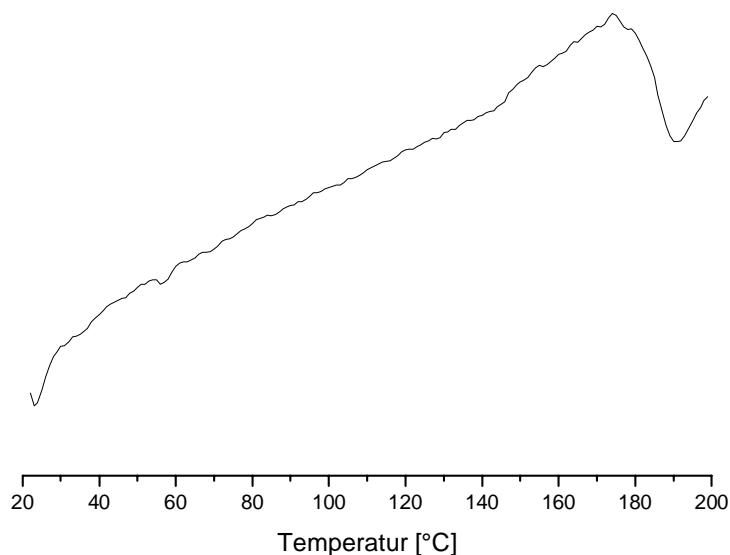


Abb. 9.5. DSC-Untersuchung des in Chloroform hergestellten Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 3:2:1:2)

Die DSC-Untersuchung ergibt nur eine Glastemperatur bei 185 °C für das in Chloroform hergestellte Poly(MSA-FN-ANE-VIBE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 3:2:1:2) (Abb. 9.5).

Die Gehalte von MSA, FN und ANE in den Polymeren wurden jeweils durch Hydrolyse-Titration, N-Mikroanalyse und UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Der Gehalt von VIBE ergibt sich aus der Differenz. Aus den Polymerzusammensetzungen in Gew.-% lassen sich die Molenbrüche der Monomereinheiten in den Polymeren berechnen (Tab. 9.1 und Tab. 9.2).

Um Copolymerisationen übersichtlich darzustellen, benutzt man für binäre Systeme das übliche Copolymerisationsdiagramm und für ternäre Systeme das Slocombe-Diagramm. Für ein quaternäres System reichen die traditionellen Methoden aufgrund der zu vielen Variablen nicht mehr aus. Die zahlreichen Versuche führten zu der Idee der Darstellung mit übereinander stehenden Säulen-Diagrammen (Abb. 9.6 und Abb. 9.7) (Quaterpolymerisationsdiagramm). Die untere Reihe stellt die Monomerzusammensetzungen dar, die mittlere zeigt die Polymerzusammensetzungen, und die obere ist nur für die Quaterpolymerisation von Donator- und Akzeptormonomeren eingezeichnet und enthält die Summe der Akzeptor- und Donatoreinheiten. Diese Darstellungsmethode ist sicher auch für andere multikomponentige Systeme geeignet, besonders für solche mit noch mehr Komponenten. Mit einem derartigen Quaterpolymerisationsdiagramm ist der

Zusammensetzungsunterschied zwischen dem Monomeransatz und dem erhaltenen Polymeren deutlich darzustellen.

Tab. 9.1. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Quaterpolymerisation des Systems MSA/FN/ANE/VIBE in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	$\Phi_{\text{MSA}+\Phi_{\text{FN}}}$	$\Phi_{\text{ANE}+\Phi_{\text{VIBE}}}$
MFAV1232_THF	0,122	0,251	0,359	0,268	0,262	0,180	0,400	0,157	0,443	0,558
MFAV2123_THF	0,241	0,124	0,237	0,398	0,436	0,064	0,225	0,275	0,500	0,500
MFAV3212_THF	0,363	0,250	0,119	0,268	0,431	0,082	0,180	0,308	0,513	0,487
MFAV2321_THF	0,245	0,379	0,241	0,135	0,372	0,140	0,333	0,155	0,512	0,488
MFAV3131_THF	0,371	0,128	0,365	0,137	0,468	0,043	0,353	0,137	0,511	0,490
MFAV3311_THF	0,367	0,378	0,120	0,135	0,387	0,110	0,271	0,234	0,496	0,504
MFAV1133_THF	0,121	0,124	0,356	0,399	0,375	0,112	0,302	0,212	0,487	0,513

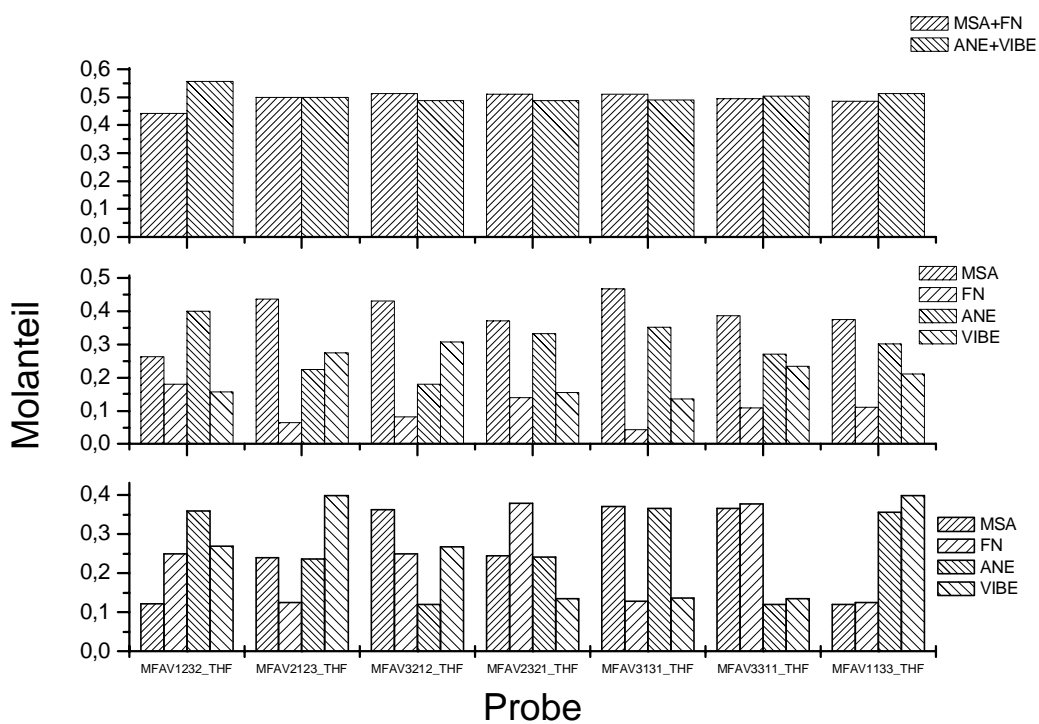


Abb. 9.6. Quaterpolymerisationsdiagramm des Systems MSA/FN/ANE/VIBE in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 9.2. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Quaterpolymerisation des Systems MSA/FN/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	Φ_{MSA}	Φ_{FN}	Φ_{ANE}	Φ_{VIBE}	$\Phi_{\text{MSA} + \text{FN}}$	$\Phi_{\text{ANE} + \text{VIBE}}$
MFAV1232_CF	0,120	0,267	0,361	0,253	0,270	0,208	0,380	0,142	0,478	0,522
MFAV2123_CF	0,241	0,134	0,242	0,382	0,422	0,082	0,248	0,248	0,504	0,496
MFAV3212_CF	0,360	0,267	0,120	0,253	0,418	0,100	0,196	0,287	0,518	0,482
MFAV2321_CF	0,238	0,398	0,239	0,126	0,270	0,182	0,438	0,111	0,452	0,548
MFAV1313_CF	0,118	0,392	0,118	0,372	0,174	0,281	0,232	0,313	0,455	0,545
MFAV3131_CF	0,367	0,136	0,368	0,129	0,442	0,054	0,418	0,086	0,496	0,504
MFAV3311_CF	0,357	0,398	0,120	0,126	0,392	0,128	0,274	0,206	0,520	0,480
MFAV1133_CF	0,121	0,134	0,363	0,382	0,339	0,134	0,337	0,191	0,472	0,528

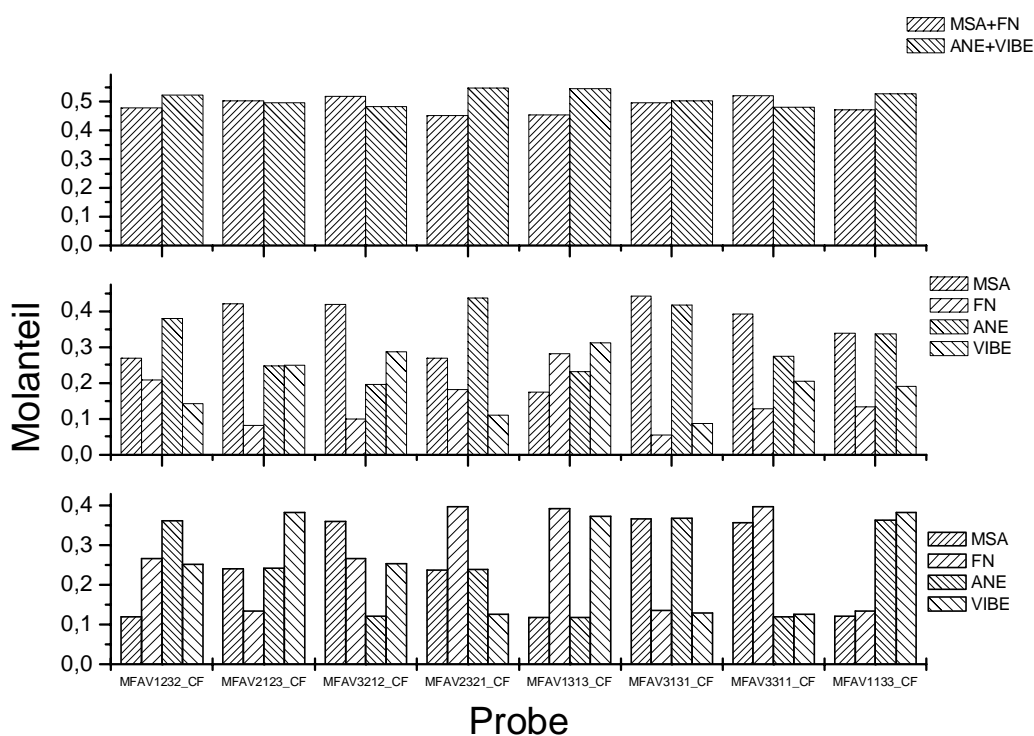
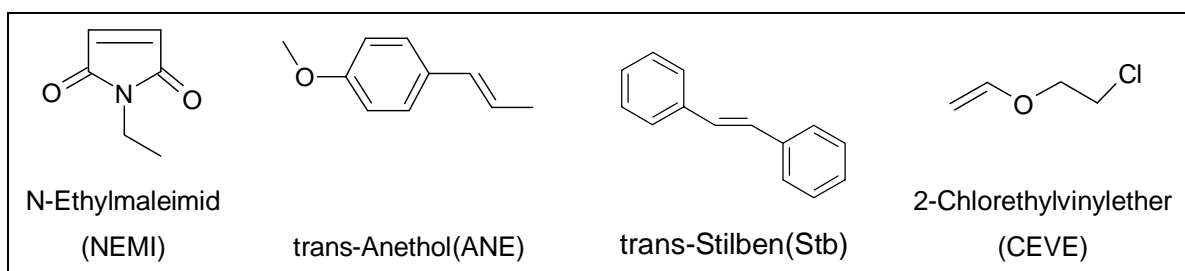


Abb. 9.7. Quaterpolymerisationsdiagramm des Systems MSA/FN/ANE/VIBE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Aus den beiden Diagrammen (Abb. 9.6 und Abb. 9.7) lässt sich sofort sehen, dass die Quaterpolymerisationen von MSA, FN, ANE und VIBE zu Polymeren führen, die jeweils immer aus etwa 50 mol-% Akzeptor- und 50 mol-% Donatormonomereinheiten bestehen. Andererseits ist erkennbar, dass bei den meisten Ansätzen die Molenbrüche von MSA und ANE in den Quaterpolymeren größer sind als in den Monomermischungen. Dagegen enthalten die Polymeren weniger FN und VIBE als die Ausgangsmonomermischungen.

Das stimmt mit den Ergebnissen der Terpolymerisationen der Systeme ANE/MSA/FN und ANE/MSA/FN überein, allerdings ist es teilweise widersprüchlich zu dem System MSA/ANE/VIBE. Dort wurde festgestellt, dass in den ternären Systemen MSA reaktiver als FN und VIBE reaktiver als ANE ist. Deswegen kann man sagen, dass die Reaktivitätsparameter eines Monomeren von einem ternären System nicht ohne weiteres auf ein quaternäres System übertragen werden können.

9.2 Quaterpolymerisation von N-Ethylmaleimid, trans-Anethol, trans-Stilben und 2-Chlorethylvinylether in Tetrahydrofuran und Chloroform



Ein Beispiel für ein System aus einem Akzeptor- und drei Donatormonomeren ist die Quaterpolymerisation von N-Ethylmaleimid (NEMI), trans-Anethol (ANE), trans-Stilben (Stb) und 2-Chlorethylvinylether (CEVE). Die beiden zusätzlich verwendeten Monomeren Stb ($e = 0,53^{97)}$ und CEVE ($e = -2,24^{98)}$) sind Donatoren. CEVE wurde von Wu und Butler⁹⁹⁾ bei der Copolymerisation mit Citraconsäureanhydrid als nicht homopolymerisierbares Monomeres beschrieben. Sein Gehalt in den Polymeren lässt sich durch Cl-Mikroanalyse bestimmen. Es wurde versucht, den Gehalt an trans-Stilben UV/VIS-spektroskopisch zu bestimmen. Sein Absorptionsmaximum bei 257 nm wird aber von der starken Absorption von ANE in demselben Bereich überlagert (Abb. 9.8). Der Stb-Gehalt wurde daher aus den Gehalten von NEMI, ANE und CEVE indirekt berechnet.

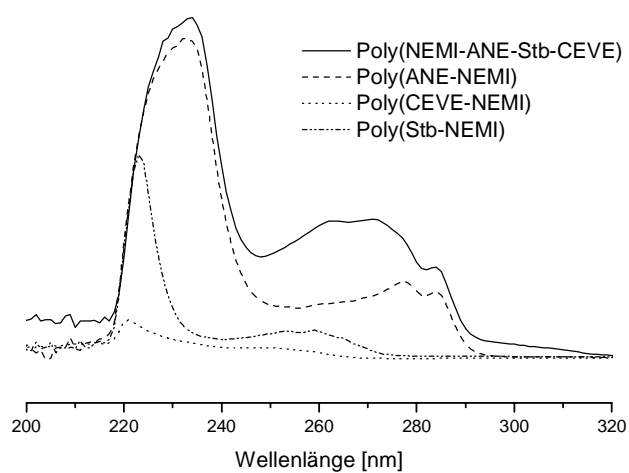


Abb. 9.8. UV/VIS-Spektren der Polymeren des quaternären Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in 1,2-Dichlorethan

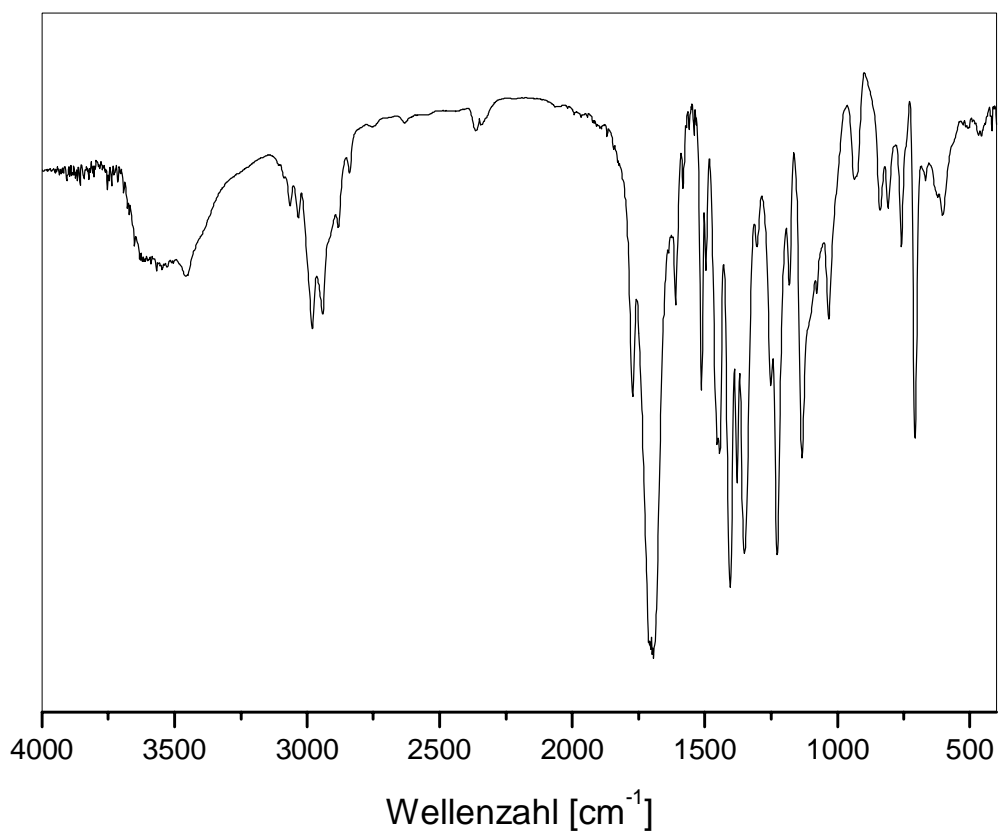


Abb. 9.9. FTIR-Spektrum des in THF hergestellten Quaterpolymeren Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 6:1:3:2) (KBr-Pressling)

Das FTIR-Spektrum zeigt eine starke Doppelabsorptionsbande der Carbonylgruppe von NEMI bei 1700 cm^{-1} . Die deutliche Absorption über 3000 cm^{-1} lässt sich auf die Existenz von $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ aus ANE und Stb zurückführen. Eine andere Bestätigung des Einbaus von ANE und Stb liefert die schmale und mittelstarke Bande bei 1610 cm^{-1} . Die charakteristische C-Cl-Valenzschwingung von CEVE liegt bei 665 cm^{-1} .

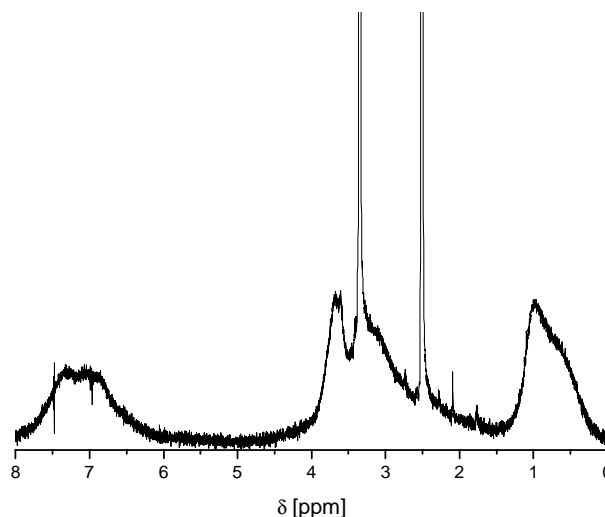


Abb. 9.10. ^1H -NMR-Spektrum des in THF hergestellten Quaterpolymeren Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 6:2:2:2) in DMSO-d_6

Im ^1H -NMR-Spektrum des Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) kann man außer den Signalen des Lösungsmittels DMSO und Wasserspuren bei 3,3 ppm und 2,5 ppm noch die chemischen Verschiebungen bei 7 ppm den aromatischen Protonen von ANE und Stb zuordnen. Die bei 3,7 ppm liegende chemische Verschiebung lässt sich zurückführen auf die Protonen der Methoxy-Gruppe in ANE. Bei 1 ppm liegen die Protonen des Alkylrests von CEVE und der Methylgruppe von ANE. Die chemischen Verschiebungen von MSA und FN sind schwach ($\delta=3\text{--}4\text{ ppm}$), von anderen überlagert und daher schwer zu erkennen.

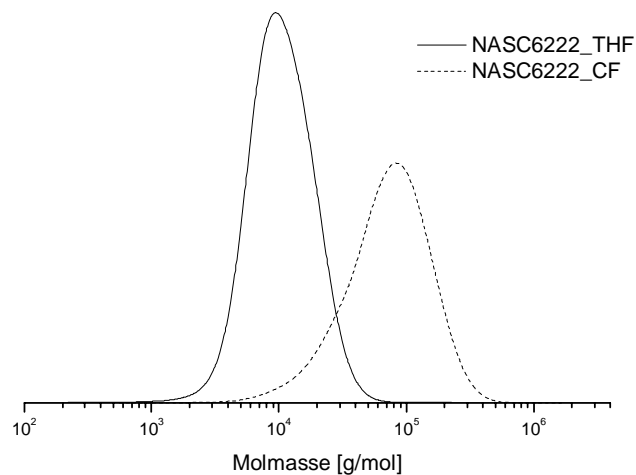


Abb. 9.11. GPC-Untersuchung der in THF und Chloroform hergestellten Quaterpolymeren des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE

Die Molmassen der Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) betragen 9000 - 70000 g/mol und haben monomodale Verteilungen mit $D = 1,5 - 1,9$. Die Quaterpolymeren aus Chloroform besitzen höhere Molekulargewichte als die entsprechenden Polymeren aus THF.

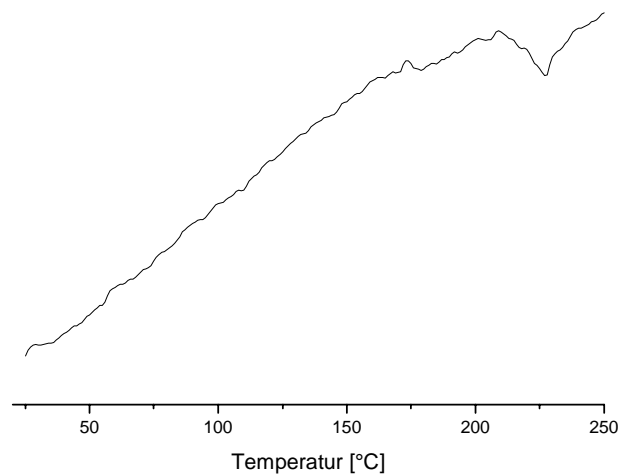


Abb. 9.12. DSC-Untersuchung des in THF hergestellten Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:2:2:2)

Die DSC-Untersuchung ergibt eine Glas temperatur von 217°C für das in THF erhaltene Polymere Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) (Molverhältnis im Monomeransatz = 4:2:2:2) (Abb. 9.12).

Bei diesem System wurden die Polymerzusammensetzungen durch N-Mikroanalyse (NEMI), UV/VIS-Spektroskopie (ANE) und CI-Mikroanalyse (CEVE) bestimmt. Der Gehalt an Stb wurde aus der Differenz ermittelt (Tab. 9.3 und Tab. 9.4).

Tab. 9.3. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Quaterpolymerisation des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{NEMI}	Φ_{ANE}	Φ_{Stb}	Φ_{CEVE}	ϕ_{NEMI}	ϕ_{ANE}	ϕ_{Stb}	ϕ_{CEVE}	$\phi_{\text{ANE}} + \phi_{\text{Stb}} + \phi_{\text{CEVE}}$
CN66_THF	0,474	0,000	0,000	0,526	0,610	0,000	0,000	0,390	0,390
NASC4222_THF	0,372	0,211	0,211	0,207	0,554	0,274	0,094	0,078	0,446
NASC6132_THF	0,471	0,089	0,266	0,174	0,573	0,146	0,169	0,112	0,427
NASC6213_THF	0,472	0,178	0,089	0,262	0,583	0,260	0,035	0,122	0,417
NASC6222_THF	0,471	0,178	0,178	0,174	0,573	0,255	0,082	0,090	0,427
NASC6321_THF	0,470	0,266	0,177	0,087	0,571	0,329	0,071	0,029	0,429
NASC8222_THF	0,543	0,153	0,154	0,151	0,605	0,258	0,083	0,053	0,395
SN66_THF	0,469	0,000	0,531	0,000	0,579	0,000	0,422	0,000	0,422

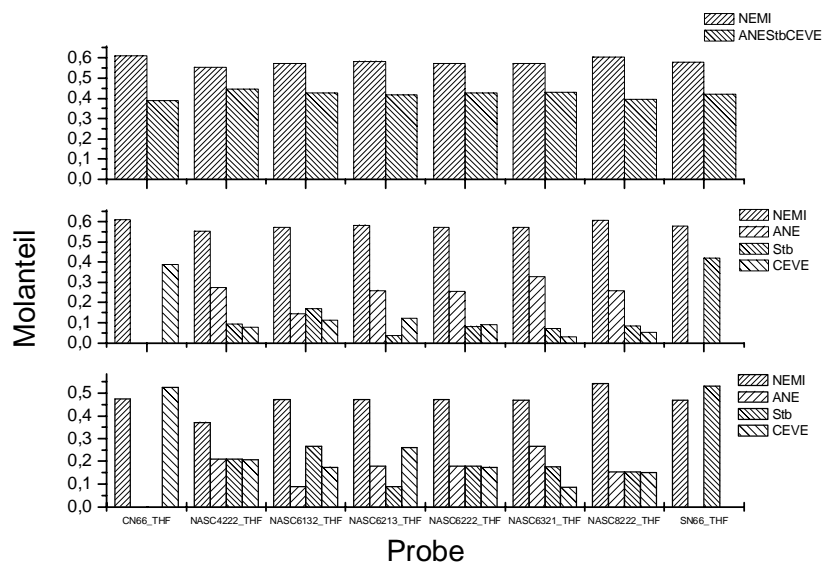


Abb. 9.13. Quaterpolymerisationsdiagramm des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator

Tab. 9.4. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Quaterpolymerisation des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{NEMI}	Φ_{ANE}	Φ_{Stb}	Φ_{CEVE}	ϕ_{NEMI}	ϕ_{ANE}	ϕ_{Stb}	ϕ_{CEVE}	$\phi_{\text{ANE}} + \phi_{\text{Stb}} + \phi_{\text{CEVE}}$
CN66_CF	0,455	0,000	0,000	0,545	0,548	0,000	0,000	0,452	0,452
NASC4222_CF	0,369	0,205	0,205	0,221	0,518	0,310	0,112	0,060	0,482
NASC6132_CF	0,467	0,086	0,260	0,187	0,521	0,163	0,219	0,097	0,479
NASC6213_CF	0,464	0,172	0,086	0,278	0,529	0,322	0,045	0,104	0,471
NASC6222_CF	0,467	0,173	0,173	0,187	0,519	0,291	0,109	0,081	0,481
NASC6321_CF	0,470	0,261	0,175	0,094	0,522	0,380	0,086	0,012	0,478
NASC8222_CF	0,539	0,150	0,150	0,162	0,523	0,270	0,111	0,096	0,477
SN66_CF	0,473	0,000	0,527	0,000	0,513	0,000	0,487	0,000	0,487

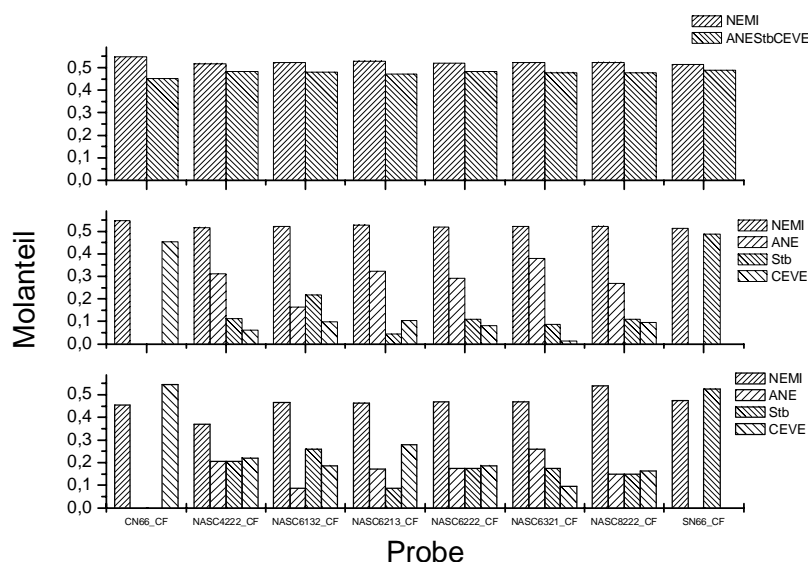
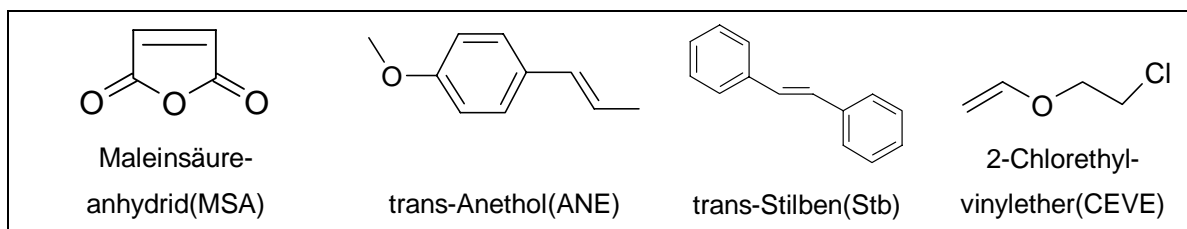


Abb. 9.14. Quaterpolymerisationsdiagramm des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

In den Quaterpolymerisationsdiagrammen des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE in THF (Abb. 9.13) und Chloroform (Abb. 9.14) erreichen die NEMI-Molenbrüche besonders der in THF erhaltenen Polymeren Werte über 0,5. Der Grund liegt daran, dass NEMI einigermaßen homopolymerisierbar ist. Das als Donator fungierende Lösungsmittel THF begünstigt außerdem die Addition von NEMI an ein aktives Kettenende im Vergleich zu Chloroform als Lösungsmittel, da THF stärker als Chloroform mit NEMI komplexieren kann und daher die Reaktivität von NEMI in THF stärker als in Chloroform erhöht wird.

9.3 Quaterpolymerisation von Maleinsäureanhydrid, trans-Anethol, trans-Stilben und 2-Chlorethylvinylether in Tetrahydrofuran und Chloroform



Durch Austausch von N-Ethylmaleimid gegen Maleinsäureanhydrid im System NEMI/ANE/Stb/CEVE entsteht ein neues quaternäres System aus einem Akzeptor und drei Donatoren. Im Gegensatz zu NEMI ist MSA aber nicht homopolymerisierbar. Die Polymerisationen wurden sowohl in THF als auch in Chloroform durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgt mittels UV/VIS, FTIR, NMR, GPC und DSC. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.15 bis Abb. 9.19 dargestellt. Durch den Austausch von NEMI gegen MSA bleiben die UV/VIS-Spektren (Abb. 9.15) der Polymeren unverändert, da sowohl MSA als auch NEMI im Messbereich nicht UV-aktiv sind. Die erhöhte Intensität des Absorptionsmaximums bei höherer Wellenzahl des Doppelpeaks der Carbonylgruppe im FTIR-Spektrum (Abb. 9.16) spricht für die Anwesenheit von MSA anstelle von NEMI in Polymeren. Die ^1H -NMR-Spektren von Poly(NEMI-ANE-Stb-CEVE) und von Poly(MSA-ANE-Stb-CEVE) besitzen eine große Ähnlichkeit (Abb. 9.17). Auch bei diesem System trifft die Aussage zu, dass bei der Quaterpolymerisation in Chloroform höhere Polymerisationsgrade als in THF erzielt werden (Abb. 9.18). Die Molmassen der Polymeren betragen 5000 – 30000 g/mol mit einer Verteilung von 2,4 bis 7,0. Die DSC-Untersuchungen ergeben eine Glastemperatur von 213°C (Abb. 9.19) für das Quaterpolymere.

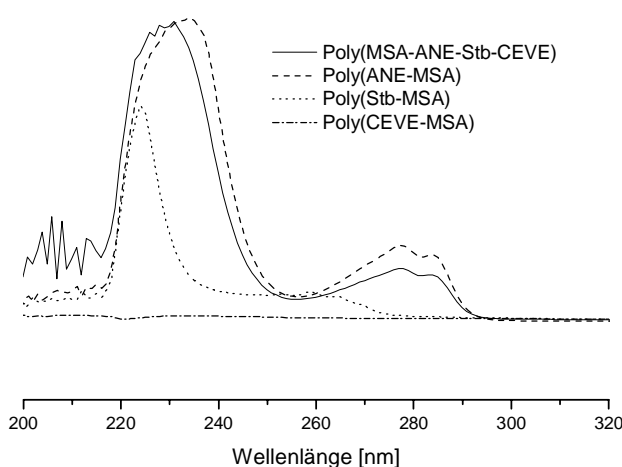


Abb. 9.15. UV/VIS-Spektren der Polymeren des quaternären Systems MSA/ANE/Stb/CEVE in 1,2-Dichlorethan

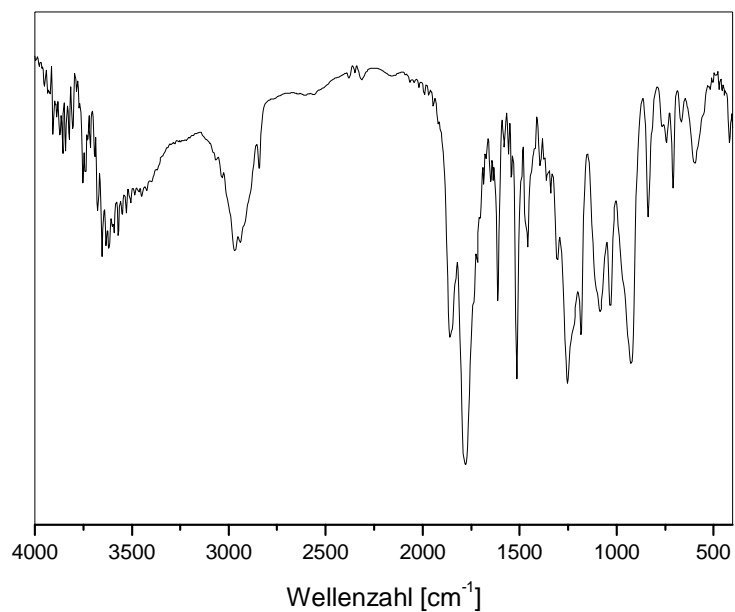


Abb. 9.16. FTIR-Spektrum des in THF hergestellten Quaterpolymeren Poly(MSA-ANE-Stb-CEVE) (KBr-Pressling)

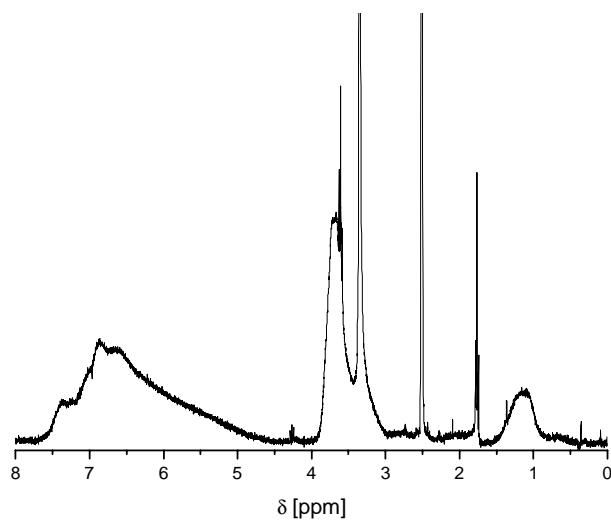


Abb. 9.17. ¹H-NMR-Spektrum des in THF hergestellten Quaterpolymeren Poly(MSA-ANE-Stb-CEVE) in DMSO-d₆

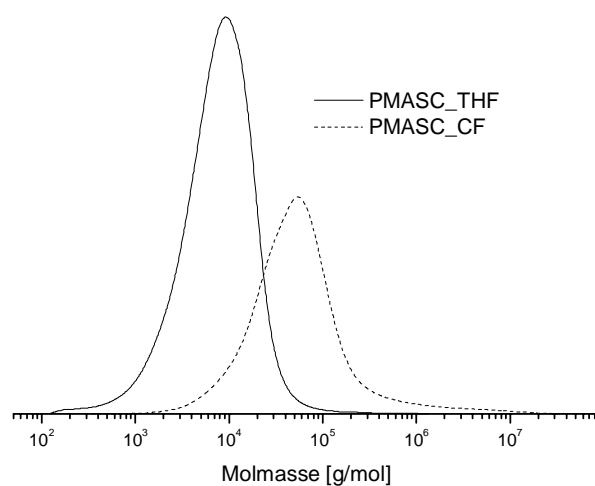


Abb. 9.18. GPC-Untersuchung der in THF bzw. in Chloroform hergestellten Quaterpolymeren des Systems MSA/ANE/Stb/CEVE

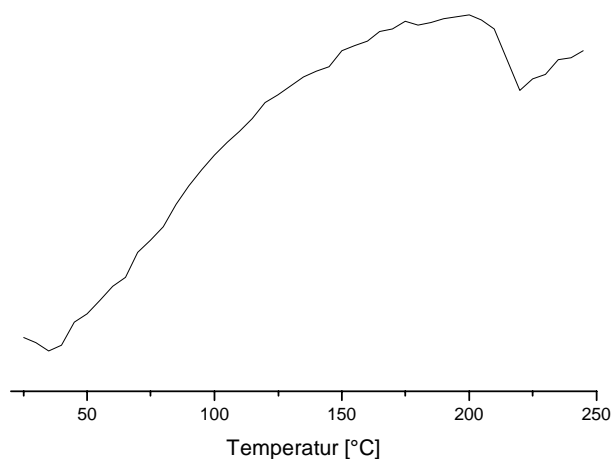


Abb. 9.19. DSC-Untersuchung des in THF hergestellten Poly(MSA-ANE-Stb-CEVE)

Die Bestimmung der Zusammensetzungen der Quaterpolymeren aus dem System MSA/ANE/Stb/CEVE wurden mittels Hydrolyse-Titration (MSA), UV/VIS (ANE) und Cl-Mikroanalyse (CEVE) durchgeführt. Der Stb-Gehalt wurde aus der Differenz berechnet (Tab. 9.5). Die Abhängigkeit der Polymerzusammensetzungen von den Monomeransätzen wird im Quaterpolymerisationsdiagramm (Abb. 9.20) gezeigt. Die aus den beiden Lösungsmitteln THF und Chloroform entstandenen Quaterpolymeren bestehen zu 50 mol-% aus Akzeptoreinheiten (MSA) und zu 50 mol-% aus der Summe der drei Donatormonomereinheiten (ANE, Stb und CEVE).

Tab. 9.5. Monomeransätze und Polymerzusammensetzungen bei der Quaterpolymerisation des Systems MSA/ANE/Stb/CEVE in THF und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

Probe	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{Stb}	Φ_{CEVE}	Φ_{MSA}	Φ_{ANE}	Φ_{Stb}	Φ_{CEVE}	$\Phi_{\text{ANE}} + \Phi_{\text{Stb}} + \Phi_{\text{CEVE}}$
PMASC-THF	0,516	0,158	0,167	0,159	0,498	0,304	0,083	0,115	0,502
PMASC-CF	0,495	0,164	0,166	0,175	0,496	0,440	0,042	0,023	0,504

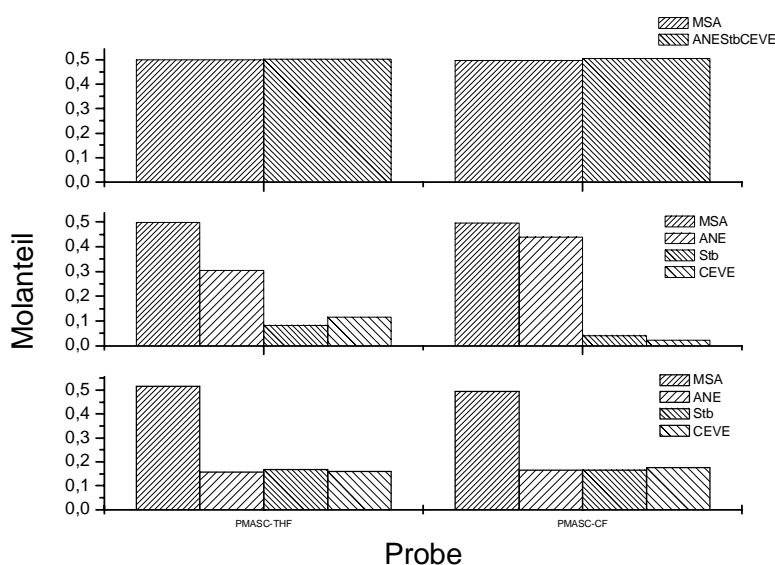


Abb. 9.20. Quaterpolymerisationsdiagramm des Systems MSA/ANE/Stb/CEVE in THF und Chloroform bei 60°C mit AIBN als Initiator

9.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurden erstmals ein quaternäres System aus zwei Donator- und zwei Akzeptormonomeren sowie zwei quaternäre Systeme aus einem Akzeptor- und drei Donatormonomeren untersucht. Dabei lässt sich feststellen, dass die Polymerisationen von nicht homopolymerisierbaren Monomeren zu Quaterpolymeren aus etwa 50 mol-% Donatoren und 50 mol-% Akzeptoren führen. Die Polymeren des Systems NEMI/ANE/Stb/CEVE enthalten etwas über 50 mol-% NEMI-Einheiten, da NEMI einerseits mit den Donatormonomeren alternierend copolymerisieren und andererseits homopolymerisieren kann.

Das Quaterpolymerisationsdiagramm mit übereinander angeordneten Säulediagrammen eignet sich sehr zur grafischen Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Monomeransätzen und den Polymerzusammensetzungen.

Die DSC-Untersuchungen der Quaterpolymeren der drei Systeme zeigen nur je eine Glasübergangstemperatur. Bei den erhaltenen Polymeren handelt es sich daher um Quaterpolymere, nicht Gemische der möglichen binären und ternären Copolymeren. Die

Zusammensetzungsanalyse bestätigen den Einbau von allen vier Monomeren. Ihre Einbaugeschwindigkeiten sind allerdings sehr unterschiedlich. Beim System MSA/FN/ANE/VIBE haben MSA und ANE höhere Reaktivitäten als FN und VIBE. Das stimmt mit den Ergebnissen aus den ternären Systemen nicht völlig überein. Dort wurde VIBE stärker als ANE ins Terpolymere Poly(MSA/ANE/VIBE) eingebaut. Die aus den ternären Systemen resultierenden Reaktivitätsparameter lassen sich daher nicht ohne weiteres auf die quaternäre Systeme übertragen. Bei den Systemen MSA/ANE/Stb/CEVE und NEMI/ANE/Stb/CEVE ist ANE viel reaktiver als Stb und CEVE.

In quaternären Systemen bilden sich aus den Donator- und Akzeptormonomeren sicher auch CT-Komplexe, die an dem Polymerisationsprozess beteiligen können. Allerdings ist eine vollständige Behandlung der Kinetik eines quaternären Systems sehr aufwendig, weil hierfür wegen der Anzahl der Monomeren und wegen den zahlreichen Komplexierungsmöglichkeiten zu viele Parameter berücksichtigt werden müssen, so dass sich die vielfältigen Einflüsse der zahlreichen Parameter nur schwer identifizieren und getrennt behandeln lassen. Daher musste auf die kinetischen Untersuchungen von quaternären Systemen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Chemikalien

α, α' -Azoisobutyronitril

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Ethanol wurde α, α' -Azoisobutyronitril (AIBN) (Fa. Merck) im Vakuumexikator über Calciumchlorid getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt.

Schmp.: 102 °C (Zers.)

Maleinsäureanhydrid

Maleinsäureanhydrid (Fa. Acros) wurde im Vakuum (0,08 mbar) bei 50°C sublimiert.

Schmp.: 57,0°C (Lit.¹⁰⁰): 60°C)

trans-Anethol

Trans-Anethol (Fa. Acros, 99%) wurde zum Reinigen über eine 20 cm Kolonne unter vermindertem Druck (0,8 mbar) fraktionierend destilliert. Das gereinigte trans-Anethol wurde unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Siedp.: 78,0°C/0,8 mbar (Lit.¹⁰⁰): 115°C/12 mbar)

Vinyl-iso-butylether

Vinyl-iso-butylether (Fa. Fluka, 99%) wurde über eine 20 cm Kolonne destilliert. Der gereinigte Vinyl-iso-butylether wurde unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Siedp.: 82,7°C (Lit.¹⁰⁰): 83°C)

Fumarsäuredinitril

Fumarsäuredinitril (Fa. Fluka, 98%) wurde im Vakuum (0,08 mbar) bei 50°C sublimiert. Das gereinigte Fumarsäuredinitril wurde unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Schmp.: 96,0°C (Lit.¹⁰⁰): 96,8°C)

N-Ethylmaleimid

N-Ethylmaleimid (Fa. Acros, 99+%) wurde im Vakuum (0,08 mbar) bei 40°C sublimiert. Vor dem Gebrauch wurde das gereinigte N-Ethylmaleimid unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Schmp.: 45°C (Lit.¹⁰⁰): 45,5°C)

trans-Stilben

Trans-Stilben (Fa. Aldrich, 96%) wurde im Vakuum (0,07 mbar) bei 115°C sublimiert.

Schmp.: 124°C (Lit.¹⁰⁰): 124-125°C)

2-Chlorethylvinylether

2-Chlorethylvinylether (Fa. Acros, 95%) wurde unter normalem Druck destilliert und unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Siedp.: 108°C (Lit.¹⁰⁰): 108°C)

Lösungsmittel

Acetonitril (Fa. Acros, 99,5%), Tetrahydrofuran (Fa. Acros, 99,8% für HPLC), Chloroform (Fa. Acros, 99,8% für HPLC), 1,2-Dichlorethan (Fa. Acros, 99+%) und Tetrachlormethan (Fa. Acros, 99%) wurden ohne weitere Behandlung benutzt. Beim Aufbewahren stehen die Lösungsmittel immer unter Stickstoff.

Zum Auflösen und Ausfällen der Polymeren gebrauchte Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Diethylether wurden mit der Reinheit „zur Synthese“ eingesetzt.

Zur NMR-Messung gebrauchte deuterierte Lösungsmittel (DMSO- d_6 , THF- d_8 , CD_3CN und $CDCl_3$) haben eine Reinheit von 99,8% und wurden von Deutero GmbH bezogen.

0,1 N Natronlauge

0,1 N Natronlauge wurde in Form einer Standardlösung (Fa. Acros) verwendet.

0,1 N Salzsäure

0,1 N Salzsäure wurde in Form einer Standardlösung (Fa. Acros) verwendet.

10.2 Bestimmung der Komplexbildungskonstante

1. Komplexbildung zwischen Akzeptor- und Donatormonomeren

Zum Bestimmen der Komplexbildungskonstanten zwischen Donatoren (D) und Akzeptoren (A) wurde eine Stammlösung von A mit einer Konzentration von 0,5 mol/L in einem 1 mL Messkolben vorbereitet. Zum Auflösen wurden deuterierte Lösungsmittel (THF- d_8 , CD_3CN und $CDCl_3$) benutzt. In weitere vier oder fünf 1 mL Messkolben wurde je 0,1 mL der Akzeptorstammlösung mit einer Mikropipette eingefüllt, und anschließend wurde der Donator (D) direkt eingewogen. Das Gemisch wurde mit demselben deuterierten Lösungsmittel zu 1 mL Lösung aufgefüllt. In diesen Lösungen betrug die Konzentration des Akzeptors 0,05 mol/L, und die Konzentrationen des Donators waren jeweils 0,5 mol/L, 1,0 mol/L, 2,0 mol/L, 4,0 mol/L und 5,0 mol/L.

Von diesen Proben wurden die 1H -NMR-Spektren (Fa. Bruker, Modell WM 300) bei Raumtemperatur aufgenommen. Zum Auswerten der Spektren wurde das Programm „Mestrec 2.3“ eingesetzt. Dabei wurde statt Tetramethylsilan (TMS) das Lösungsmittel als Referenz benutzt. Die chemischen Verschiebungen des Akzeptors wurden möglichst genau abgelesen (δ_{obs}) und mit denen des freien Akzeptors (δ_A) verglichen. Der Unterschied wurde $\Delta\delta_{obs}$ genannt. Gleichzeitig wurden die Reziproken von $\Delta\delta_{obs}$ berechnet ($1/\Delta\delta_{obs}$). $1/[D]_0$ wurden gegen $1/\Delta\delta_{obs}$ aufgetragen. Aus dem Abschnitt auf der Y-Achse erhält man -K.

2. Komplexbildung zwischen Monomeren und Lösungsmitteln

Die Komplexierung zwischen den Monomeren und den Lösungsmitteln wurde in Tetrachlormethan untersucht. Dazu wurden die Monomeren und die deuterierten Lösungsmittel in verschiedenen Verhältnissen gemischt und in CCl_4 zu 1 mL aufgelöst. Die

Konzentrationen des Monomeren blieben bei 0,05 mol/L und die Konzentrationen des deuterierten Lösungsmittels variierten von 0,5 mol/L bis 5,0 mol/L. Zum Auswerten wurden die chemischen Verschiebungen des Monomeren verwendet.

10.3 Dichtemessung

Die Dichtemessungen der Monomeren und Polymeren wurden mit einem digitalen Dichtemessgerät DMA 02/C der Firma Paar durchgeführt. Die Eigenfrequenzen von zwei schwingenden Körpern mit gleichen Abmessungen hängen von ihrer Dichte ab. Bei diesem Gerät wird ein hohles V-Rohr aus Quarzglas ohne oder mit Lösungen elektrisch zum Schwingen angeregt und die Schwingungsfrequenz bestimmt. Die Messzelle wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf 60°C temperiert. Durch Füllen mit einem Gas oder einer Flüssigkeit mit bekannter Dichte kann man den Zusammenhang von Frequenz und Dichte kalibrieren. Als Standardgas wurde Luft verwendet und als die Standardflüssigkeit diente 1 h unter Rückfluss gekochtes destilliertes Wasser. Vor jeder Messung wurde die Lösung im Ultraschallbad 30 min entgast.

10.4 Polymerisation

Die Monomermischungen wurden in Schlenkrohren entgast (dreimaliges Einfrieren→Vakuum→Auftauen→mit N₂ Begasen). Danach wurden die Schlenkrohre in einen auf 60°C temperierten Thermostaten eingetaucht, und das System wurde dort für die erforderte Zeit polymerisiert. Zum Abbruch wurde das Schlenkrohr in Eiswasser getaucht. Das Polymere wurde in der zehnfachen Menge Diethylether ausgefällt, abgesaugt und bei 40°C in Vakuum bis zu Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Umsatzbestimmung wurde das Polymere in THF aufgelöst und in Diethylether umgefällt. Das gereinigte Polymere wurde bei 40°C in Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Probeflaschchen für weitere Charakterisierungen und Analysen aufbewahrt.

10.5 Dilatometrie

Das Dilatometer bestand aus einem Reagenzglas mit Schliff NS14,5 und einer aufgesetzten graduierten Kapillare. Das Reagenzglas hatte ein Volumen von 12 - 14 mL, die Kapillare ein Volumen von ca. 0,3 mL mit einer Ablesegenauigkeit von 0,001 mL. Das gesamte Volumen von Reagenzglas und Kapillare wurde mit Quecksilber ebenfalls bei 60°C kalibriert. Nach dreimaligem Entgasen im Schlenkrohr wurde die Monomerlösung unter N₂-Schutz in das Dilatometer einpipettiert. Danach wurde sofort der Schliff der nur im oberen Drittel gefetteten Kapillare aufgesetzt und bis zur Schliffoberkante in ein auf 60°C temperiertes Wasserbad eingetaucht. Der Meniskus in der Kapillare wurde durch Abziehen der Flüssigkeit mit einer Kanüle bis zur Ablesbarkeit gesenkt. Bei allen Vorgängen wurde sorgfältig darauf geachtet, dass sich weder in der Kapillare noch im Reagenz-

glas Luftbläschen bilden. Nach dem Abbruch der Polymerisation in Eiswasserbad wurde der Inhalt in der zehnfachen Menge Diethylether unter Rühren eingetropft, abgesaugt und im Vakuum bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Kontrolle wurde der gravimetrisch bestimmte Endumsatz mit dem dilatometrisch gemessenen verglichen.

10.6 Hydrolyse und Titration

Nach dem Auflösen einer Polymerprobe von 100 bis 200 mg in 50 mL THF wurden 5,0 mL 0,1 N NaOH unter Rühren eingetropft. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluss weiter gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Tropfen Thymolblau (1 proz. Lösung in DMF) zugetropft und mit 0,1 N NaOH langsam bis zum Farbumschlag von gelb nach grün titriert. Bei überschüssigem NaOH am Anfang (die Lösung war blau) wurde diese Lösung mit 0,1 N HCl Standardlösung zurücktitriert (bis zum Farbumschlag von blau nach gelb).

10.7 Charakterisierung

1. NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren der Polymeren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker (Modell WM 300) in DMSO- d_6 aufgenommen. Die Konzentration der Lösung betrug 10 bis 20 mg/mL. Für die weitere Verarbeitung der Spektren wurde das Programm „Mestrec 1.51“ oder „Mestrec 2.3“ eingesetzt.

2. FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren der Polymeren wurden mit Kaliumbromidpresslingen mit einem FTIR-Spektrometer FTIR-8101M der Firma Shimadzu aufgenommen. Hierzu wurden 0,1 g getrocknetes KBr und 5 mg der Polymerprobe zusammen in einer Achat-Reibschale innig vermischt und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Vakuum komprimiert. Dabei sintert das Material zu einer durchsichtigen Tablette. Die Messung erfolgte mit Hilfe des Programms „Hyper IR“. Die Scanzahl betrug 50 und die Auflösung war 2. Als Hintergrund wurde ein Pressling aus reinem KBr gemessen. Für die weitere Verarbeitung der Spektren wurde das Programm „Origin 6.1“ eingesetzt.

3. UV/VIS-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Ultraviolett-Spektren wurde das UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (Modell 554) oder der Firma Analytik Jena (Specord 200) eingesetzt. Dazu wurden ca. 5 mg Substanz in 25 mL 1,2-Dichlorethan aufgelöst, und anschließend wurde das UV/VIS-Spektrum von dieser Lösung in einer Messküvette (1 cm Schichtdicke) aufgenommen. Der Messbereich kann sich von 190 nm bis 900 nm erstrecken. Im Rahmen dieser Arbeit wurde von 200 nm bis 320 nm gemessen, weil alle untersuchte Monomereinheiten in den Polymerketten keine Absorption oberhalb dieser Wellenlänge zeigen. Als Referenz in dem Zweistrahlenspektrometer wurde reines 1,2-Dichlorethan benutzt.

4. Differentialkalorimetrie

Die DSC-Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter 912 DS-DSC der Firma DuPont mit LNCA II-Kühlkopf und angeschlossener Datenstation „Thermal Analyst 2100“ durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm „General 4.0“. Die Temperatureichung des Geräts wurde mit hochreinem Indium und mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Für die Messungen wurden 5 bis 11 mg der Polymerproben in hermetisch verschließbare Aluminiumpfännchen eingewogen und diese mit einem Presswerkzeug verschlossen. Der Probenraum wurde während der Messung kontinuierlich mit trockenem Stickstoff gespült. Die Heizrate betrug 10 °C/min und lief über zwei Heiz- und Kühlperioden.

5. Gelpermeationschromatographie

Die Gelchromatogramme der Polymeren wurden mit einer HPGPC-Anlage der Firma Waters mit einer Hochdruckpumpe Typ 510 (Microflow), sechs Ultrastyrigel®-Säulen sowie einem Differentialrefraktometer Typ RI 410 (Waters) und einem UV-Detektor von Typ UV 486 (Waters) als Detektor erstellt. Gemessen wurde bei 30 °C und einem Fluss von 1 mL/min mit THF als Elutionsmittel. Die verwendeten Säulen hatten einen abnehmenden Porenquerschnitt von 10^6 Å – 10^5 Å – 10^5 Å – 10^4 Å – 10^4 Å – 10^3 Å. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Datenerfassungssoftware Maxima (Waters-Millipore) und dem Programm WinGPC 4.0. Zur Eichung dienten eng verteilte Polystyrol-Standards verschiedener Molekulargewichte (PSS Mainz).

6. MALDI-TOF

Die MALDI-TOF-Untersuchungen wurden mit einem Kratos Kompakt MALDI 4 Spektrometer der Firma Shimadzu durchgeführt. Von den zu untersuchenden Copolymerproben wurden ungefähr 2 mg in 0,5 mL THF gelöst. Anschließend wurden 40 µL der Matrixlösung (mit LiCl gesättigtes Dithranol) mit 100 µL Polymerlösung vermischt. Von dieser Lösung wurden 0,5 - 1 µL auf den Probenträger aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels waren die Proben messbereit.

7. Thermogravimetrie

Es wurde eine Thermowaage TGS-2 der Firma Perkin-Elmer mit den zugehörigen Regелеinheiten verwendet. Die Probe wurde während der Messung mit einem konstanten Strom getrockneter Luft gespült. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

8. Elementaranalysen

Die C-, H- und N-Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt und die Cl-Analysen im „Chemisches Labor Dr. Graser“ (Schonungen) durchgeführt. Für die Cl-Analysen wurden 200 bis 400 mg genau eingewogene Probenmenge in 10 mL DMF gelöst, im Sauerstoffstrom verbrannt und in

deionisiertem Wasser adsorbiert. Die Bestimmung des Chlors wurde mittels Ionenchromatographie durchgeführt.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gehören die verwendeten Monomeren entweder zu den Elektronenakzeptoren (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäuredinitril und N-Ethylmaleimid) oder zu den Elektronendonatoren (trans-Anethol, Vinyl-iso-butylether, trans-Stilben und 2-Chlor-ethylvinylether). Außer N-Ethylmaleimid sind alle genannten Monomeren radikalisch nicht homopolymerisierbar. Aus solchen Monomeren lassen sich zahlreiche binäre, ternäre und quaternäre Systeme bilden. Die Zusammenhänge zwischen den Zusammensetzungen der eingesetzten Monomermischungen und der erhaltenen Polymeren bestätigen alternierende Co-, Ter- und Quaterpolymerisationen zwischen den nicht homopolymerisierbaren Akzeptor- und Donatormonomeren. Zur grafischen Darstellung der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Polymeren von den Monomeransätzen finden das übliche binäre Copolymerisationsdiagramm, das Slocombe-Diagramm und ein neues, bisher in der Literatur nicht beschriebenes Quaterpolymerisationsdiagramm mit übereinander angeordneten Säulediagrammen Anwendung. Mit Hilfe des Freimonomer-Modells (Terminal-Modell, Penultimate-Modell), des Charge-Transfer-Komplex-Modells und des Modells der gleichzeitigen Beteiligung von freien Monomeren und Komplexen lassen sich die Polymerzusammensetzungen und die Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Monomerzusammensetzungen und Monomerkonzentrationen beschreiben.

Zwischen Donator- und Akzeptormonomeren können sich 1:1-Charge-Transfer-Komplexe bilden. Durch Komplexierung eines Akzeptors mit einem Donator ändert sich die Elektronendichte an den Protonen der beiden Spezies. Dies lässt sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfassen. Die Komplexbildungskonstanten wurden aus den chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der Monomeren in freiem und komplexiertem Zustand bestimmt. Auch die Komplexierung des Lösungsmittels mit den Monomeren kann Einfluss auf die Polymerisation als Lösungsmittelleffekt haben.

In dieser Arbeit wurden die Polymeren mittels ^1H -NMR, FTIR, UV/VIS, MALDI-TOF, GPC, TGA und DSC charakterisiert. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Polymeren erfolgte durch Hydrolyse-Titration, UV/VIS-Spektroskopie und Mikroanalyse. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden dilatometrisch oder gravimetrisch ermittelt.

11.1 Terpolymerisation von Maleinsäureanhydrid/Anethol/Vinyl-iso-butylether

Maleinsäureanhydrid (MSA, M_1) ist ein typisches Akzeptormonomeres. Trans-Anethol (ANE, M_2) und Vinyl-iso-butylether (VIBE, M_3) gehören dagegen zu den Donatormonomeren. Aufgrund der Nichthomopolymerisierbarkeit dieser drei Monomeren und der Nichtcopolymerisierbarkeit von ANE und VIBE bilden sich aus ihnen zwei binäre Systeme (MSA/ANE und MSA/VIBE) und ein ternäres System. Die Polymerisationen wurden in

Acetonitril und in Chloroform bei 60°C mit α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) durchgeführt. Während das binäre Poly(MSA-VIBE) in THF und 1,2-Dichlorethan löslich ist, lösen sich das binäre Poly(MSA-ANE) und das ternäre Poly(MSA-ANE-VIBE) mit hohen Gehalten an ANE nur schwer.

Die FTIR-Spektroskopie eignet sich sehr für die Bestimmung des Einbaus von MSA wegen seiner Carbonylgruppe. Unter den drei Monomeren ist die ANE-Einheit der einzige leicht bestimmbare Chromophor in den Polymerketten. Der VIBE-Baustein lässt sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifizieren. Die Polymeren aus dem System MSA/ANE/VIBE besitzen relativ niedrige Molekulargewichte mit breiten Verteilungen, da das als Lösungsmittel für die Polymerisation verwendete Chloroform und Acetonitril gute Kettenübertragungsmittel sind. Die Glasstemperatur von Poly(MSA-ANE) (267°C) ist viel höher als die von Poly(MSA-VIBE) (125°C), da der VIBE-Baustein in der Polymerkette viel kleiner und flexibler als der ANE-Baustein ist. Die Glasübergänge der Terpolymeren treten zwischen 145°C und 234°C auf und hängen von den Polymerzusammensetzungen ab. Je mehr ANE-Monomereinheiten ein Terpolymeres enthält, desto höher ist seine Glasstemperatur. Dagegen sind die Glasstemperaturen der beiden binären Copolymeren weitgehend unabhängig von den Monomerverhältnissen in den Ansätzen, da diese Copolymeren immer alternierend aufgebaut sind.

Unabhängig von den eingesetzten Lösungsmitteln und den Monomeransätzen bestehen die Co- und Terpolymeren des Systems MSA/ANE/VIBE immer zu etwa je 50 mol-% aus MSA-Bausteinen und 50 mol-% (ANE+VIBE)-Bausteinen.

Bei den binären Copolymerisationen der Systeme MSA(M_1)/ANE(M_2) und MSA(M_1)/VIBE(M_2) sind die Copolymerisationsparameter in Acetonitril und in Chloroform nahe Null. Dies spricht für typische alternierende Copolymerisationen zwischen dem Akzeptor- und dem Donatormonomeren.

Die Behandlung der Terpolymerisation von MSA (M_1), ANE (M_2) und VIBE (M_3) nach dem Terminal-Modell mit freien Monomeren ergibt für die Reaktivitätsverhältnisse zwischen den beiden Donatormonomeren mit dem \sim MSA-Makroradikal $R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}} = 0,49$ in Acetonitril und $R_{23} = 0,87$ in Chloroform. Sowohl in Acetonitril als auch in Chloroform lagert sich ANE bei gleichen Bedingungen etwas langsamer als VIBE an das \sim MSA-Makroradikal an.

Die Parameter nach dem Penultimate-Modell ($R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}} = 0,28$, $R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}} = 1,05$ in Acetonitril und $R_2^p = 0,71$, $R_3^p = 1,52$ in Chloroform) zeigen, dass in Acetonitril und in Chloroform die vorletzte Monomereinheit einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktivität und die Selektivität des aktiven Kettenendes besitzt. In beiden Lösungsmitteln ist $R_2^p < R_{23} < R_3^p$. Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt ANE oder VIBE als vorletzter Kettenbaustein die Anlagerung des anderen Donatormonomeren (VIBE oder

ANE) an das \sim MSA-Makroradikal. Nach dem Penultimate-Modell werden daher die Kettensequenzen \sim ANE-MSA-VIBE \sim und \sim VIBE-MSA-ANE \sim bevorzugt gegenüber \sim ANE-MSA-ANE \sim und \sim VIBE-MSA-VIBE \sim gebildet. Der Penultimate-Effekt für die Fälle mit ANE oder VIBE als Kettenende wurde nicht berücksichtigt, da hier vor dem Donatormonomerkettenende immer eine MSA-Einheit ist.

Zwischen MSA und ANE (C_I) ($K = 0,03405$ in Acetonitril und $0,08584$ in Chloroform) bzw. zwischen MSA und VIBE (C_{II}) ($K = 0,1346$ in Acetonitril und $0,0659$ in Chloroform) bilden sich 1:1-Charge-Transfer-Komplexe. Geht man von dem Komplex-Modell aus, lassen sich die binären Copolymerisationen als Homopolymerisation von C_I bzw. C_{II} sowie die Terpolymerisation als eine binäre Copolymerisation zwischen C_I und C_{II} behandeln. Danach sind die Co- und Terpolymeren selbstverständlich alternierend aufgebaut, da die Donatoren und Akzeptoren immer paarweise in das Polymere eingebaut werden. Die Komplexe C_I und C_{II} als „Comonomere“ haben die Copolymerisationsparameter $r_I = 1,05$, $r_{II} = 0,23$ in Acetonitril und $r_I = 0,56$, $r_{II} = 0,94$ in Chloroform. Zusammen mit den Komplexbildungskonstanten K lassen sich die Copolymerisationsparameter im Bezug auf die beiden freien Donatormonomeren ANE (M_1) und VIBE (M_2) berechnen: $R_I = 0,27$, $R_{II} = 0,91$ in Acetonitril und $R_I = 0,73$, $R_{II} = 0,72$ in Chloroform.

Alle drei Modelle – Terminal-Modell, Penultimate-Modell und Komplex-Modell – können die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung der Polymeren im Rahmen der Messgenauigkeit gut beschreiben; sie erlauben aber keine Aussage über das Ausmaß der Beteiligung von freien Monomeren oder CT-Komplexen am Polymerisationsprozess.

11.2 Terpolymerisation von Anethol/Maleinsäureanhydrid/Fumarsäuredinitril

Als ein ternäres System aus einem Donator und zwei Akzeptoren wurden die Monomeren trans-Anethol (ANE, M_1), Maleinsäureanhydrid (MSA, M_2) und Fumarsäuredinitril (FN, M_3) ausgewählt. Die radikalische Terpolymerisation und die binäre Copolymerisation zwischen ANE und FN wurden in Acetonitril und Chloroform mit α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN) bei 60°C untersucht. Die Polymerisationen verliefen homogen, und die resultierenden Polymeren sind in Tetrahydrofuran und 1,2-Dichlorethan löslich.

Die UV/VIS-Spektren der Polymeren aus dem System ANE/MSA/FN ähneln sich aufgrund des gleichen Chromophors (ANE). Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurde der Einbau von allen drei Monomeren ins Polymere durch die charakteristischen Valenzschwingungen der C=C-Doppelbindung im Benzolring des ANE (1600 cm^{-1}), der Carbonylgruppe des MSA (1800 cm^{-1}) und der Nitrilgruppe des FN (2250 cm^{-1}) bestätigt. Während die ANE-Einheit in den Polymeren starke Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 7ppm, 3,7ppm und 1 ppm zeigt, sind die Signale der MSA- und der FN-Einheit nur schwach und von den anderen überlagert, weil die beiden Monomeren im Vergleich zu ANE nur wenige

Protonen enthalten. In den Polymeren sind die Signale der Monomereinheiten außerdem stark verbreitert. Polymere aus dem System ANE/MSA/FN besitzen hohe Zersetzungstemperaturen (330°C für das Terpolymere) und zeigen hohe Glas temperatures (Poly(ANE-FN) bei 212°C und Poly(ANE-MSA-FN) zwischen 209°C-249°C). Die Terpolymerisationen führen nur zu relativ niedrigen Polymerisationsgraden (10^4 g/mol). Das Molekulargewicht der Terpolymeren aus Chloroform ist höher als das der Terpolymeren aus Acetonitril.

Die Abhängigkeiten der Polymerzusammensetzungen von den Monomeransätzen ergeben für die Copolymerisationsparameter für das binäre System ANE(M_1)/FN(M_2) in Acetonitril und in Chloroform Werte nahe Null. Die Slocumbe-Diagramme des ternären Systems bestätigen die alternierende Tendenz der Terpolymerisation zwischen Donator- und Akzeptormonomeren, so dass sowohl in Acetonitril als auch in Chloroform die Terpolymeren zu 50 mol-% aus ANE und zu 50 mol-% aus den beiden Akzeptormonomereinheiten MSA+FN aufgebaut werden.

Die Reaktivitätsverhältnisse zwischen MSA (M_2) und FN (M_3) gegenüber dem endständigen \sim ANE-Makroradikal wurden durch die Behandlung der Terpolymerisation nach dem Terminal-Modell und dem Penultimate-Modell ermittelt: $R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}} = 3,55$, $R_2^P = \frac{k_{212}}{k_{213}} = 3,25$,

$R_3^P = \frac{k_{312}}{k_{313}} = 10,35$ in Acetonitril und $R_{23} = 3,60$, $R_2^P = 3,26$, $R_3^P = 15,51$ in Chloroform.

Die Werte zeigen, dass sich die Monomeren in beiden Lösungsmitteln ähnlich verhalten. MSA ist über dreimal reaktiver als FN und zeigt einen deutlichen Penultimate-Effekt. In beiden Lösungsmitteln ist $R_2^P < R_{23} < R_3^P$. Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt die FN-Einheit als vorletzter Kettenbaustein deutlich die Anlagerung von MSA an das \sim FN-ANE-Makroradikal. Dagegen beeinflusst MSA als vorletzte Kettenbaueinheit die Addition von FN an das \sim MSA-ANE-Kettenende nur geringfügig.

Zwischen ANE und MSA (C_I) sowie ANE und FN (C_{II}) bilden sich 1:1-Charge-Transfer-Komplexe mit den Komplexbildungskonstanten $K_1 = 0,03405$, $K_2 = 0,01451$ in Acetonitril und $K_1 = 0,08584$, $K_2 = 0,08267$ in Chloroform. Geht man vom Komplex-Modell aus, lässt sich die Terpolymerisation von ANE/MSA/FN wie ein binäres System aus C_I und C_{II} behandeln. Nach Kelen-Tüdös wurden die dafür gültigen Copolymerisationsparameter für das System C_I/C_{II} zu $r_I = 1,493$, $r_{II} = 0,253$ in Acetonitril und zu $r_I = 3,270$, $r_{II} = 0,145$ in Chloroform ermittelt. Der Komplex C_I polymerisiert mit sich selbst schneller als mit C_{II} . Der Komplex C_{II} bevorzugt dagegen das Kreuzkettenwachstum mit C_I . Als Endergebnis wird bei gleichen Konzentrationen C_I schneller als C_{II} ins Polymere eingebaut. Vorausgesetzt, dass die Terpolymeren immer 50 mol-% ANE enthalten, kann man den Einbau der beiden Akzeptormonomeren wie eine statistische binäre Copolymerisation behandeln. Ihre Copolymerisationsparameter lassen sich nach dem Komplex-Modell und mit den

Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 zu $R_I = 3,504$, $R_{II} = 0,108$ in Acetonitril und $R_I = 3,393$, $R_{II} = 0,140$ in Chloroform bestimmen.

Die experimentellen Ergebnisse können nach dem Terminal-Modell, dem Penultimate-Modell und dem Komplex-Modell etwa gleich gut beschrieben werden.

11.3 Terpolymerisation von Vinyl-iso-butylether/Maleinsäureanhydrid/ Fumarsäuredinitril

Die radikalische Terpolymerisation von Vinyl-iso-butylether (VIBE, M_1), Maleinsäureanhydrid (MSA, M_2) und Fumarsäuredinitril (FN, M_3) wurde in Tetrahydrofuran (THF), in Chloroform und in Masse mit α, α' -Azisobutyronitril (AIBN) bei 60°C untersucht. Bei niedrigen Umsätzen verlaufen die Terpolymerisation und die binären Copolymerisationen von VIBE/MSA und VIBE/FN in THF homogen. In Chloroform tritt im Laufe der Polymerisation eine leichte Phasentrennung ein, und in Masse sind die Polymerisationen heterogen. Alle erhaltenen Polymeren lösen sich in THF und 1,2-Dichlorethan.

Die MALDI-TOF-Untersuchungen der binären Copolymeren bestätigen deren alternierende Kettenstrukturen eindeutig. Im MALDI-TOF-Diagramm zeigt Poly(VIBE-MSA) eine Reihe von Masse/Ladungs-Peaksignalen mit gleichem Abstand von 198 Dalton. Beim Poly(VIBE-FN) beträgt der Abstand stets 178 Dalton. Diese Abstände entsprechen genau den Summen der Molmassen von VIBE und MSA bzw. von VIBE und FN. Die spektroskopischen Untersuchungen mittels FTIR und $^1\text{H-NMR}$ bestätigen die Beteiligung von allen drei Monomeren an den Polymerisationen. Nach den DSC-Messungen besitzen Poly(VIBE-FN) und Poly(VIBE-MSA) Glastemperaturen von 103°C und 125°C. Der Glasübergang der Terpolymeren Poly(VIBE-MSA-FN) liegt zwischen 111°C - 119°C und hängt von den Zusammensetzungen ab. Während die Terpolymeren aus THF und Chloroform monomodale Molmassenverteilungen zeigen, ist die Molmassendispersität der in Masse erhaltenen Polymeren wegen der Heterogenität des Polymerisationssystems sehr groß. Auch der Einfluss des Lösungsmittels auf das Molekulargewicht ist sehr ausgeprägt. In THF besitzen die Terpolymeren deutlich niedrigere Polymerisationsgrade als in Chloroform. Das mittlere Molekulargewicht des Terpolymeren aus dem Versuch in Masse liegt zwischen dem aus THF und dem aus Chloroform. Bei den Polymerisationen von stark polaren Monomeren scheint THF ein stärkeres Kettenübertragungsmittel als Chloroform zu sein. Weder die binären Copolymeren noch das Terpolymere des Systems VIBE/MSA/FN sind im Bereich von 200 nm bis 800 nm UV/VIS-aktiv.

Die Copolymerisationen der binären Systeme VIBE(M_1)/MSA(M_2) und VIBE(M_1)/FN(M_2) ergeben in THF, in Chloroform und in Masse Copolymerisationsparameter nahe Null. Zwischen den beiden Akzeptormonomeren MSA und FN findet keine Copolymerisation statt.

Das Slocombe-Diagramm des ternären Systems zeigt, dass die Terpolymeren immer aus etwa 50 mol-% VIBE und 50 mol-% MSA+FN bestehen; dabei wird MSA stärker als FN ins Polymere eingebaut. Die Reaktivitätsverhältnisse betragen $R_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}} = 2,738$ in THF, 3,164 in Chloroform und 3,048 in Masse. Bei gleichen Monomerkonzentrationen wird MSA daher etwa dreimal stärker als FN ins Terpolymere eingebaut. Die Untersuchung nach dem Penultimate-Modell zeigt den Einfluss der vorletzten Ketteneinheit auf die Reaktivitätsverhältnisse durch die Parameter: $R_2^p = \frac{k_{212}}{k_{213}} = 2,479$, $R_3^p = \frac{k_{312}}{k_{313}} = 6,251$ in THF; $R_2^p = 3,394$, $R_3^p = 2,006$ in Chloroform und $R_2^p = 3,385$, $R_3^p = 1,801$ in Masse. In den drei Polymerisationsmedien treten unterschiedliche Penultimate-Effekte auf. Im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt der vorletzte FN-Baustein in THF die Anlagerung eines MSA-Monomeren an das VIBE-Radikal am Kettenende; MSA als vorletzte Baueinheit behindert die Anlagerung eines weiteren MSA-Monomeren an das VIBE-Radikal geringfügig. Die Polymerisationen in Chloroform und in Masse verhalten sich hinsichtlich des Penultimate-Effekts gerade umgekehrt wie in THF. In den beiden Medien ist $R_3^p < R_{23} < R_2^p$; im Vergleich zum Terminal-Modell begünstigt der vor dem \sim VIBE-Radikal stehende MSA- oder FN-Baustein die Anlagerung desselben Akzeptormonomeren an das aktive \sim VIBE-Kettenende. Dadurch werden die Kettensequenzen \sim MSA-VIBE-MSA \sim und \sim FN-VIBE-FN \sim gegenüber den Sequenzen \sim MSA-VIBE-FN \sim und \sim FN-VIBE-MSA \sim bevorzugt gebildet.

Die Behandlung der Terpolymerisation nach dem Komplex-Modell wurde in THF und in Chloroform durchgeführt. Zwischen VIBE und MSA (C_I) sowie VIBE und FN (C_{II}) bilden sich 1:1-Charge-Transfer-Komplexe mit den Komplexbildungskonstanten $K_1 = 0,09726$, $K_2 = 0,20239$ in THF und $K_1 = 0,0659$, $K_2 = 0,1164$ in Chloroform. In dem binären System C_I/C_{II} mit den „Comonomeren“ C_I (M_1) und C_{II} (M_2) ergeben sich folgende Copolymerisationsparameter: $r_I = 5,017$, $r_{II} = 0,050$ in THF und $r_I = 5,380$, $r_{II} = 0,193$ in Chloroform. Sowohl in THF als auch in Chloroform hat der Komplex C_{II} die größere Komplexbildungskonstante, jedoch die kleinere relative Reaktivität. Als Endergebnis wird C_I bei gleichen Konzentrationen stärker als C_{II} ins Polymere eingebaut. Auf die Behandlung des Systems in Masse musste wegen der unbekannten Komplexbildungskonstanten verzichtet werden. In einem Polymerisationssystem aus Donator- und Akzeptormonomeren existieren nebeneinander freie Monomere und Komplexe. Sie beteiligen sich gleichzeitig am Polymerisationsprozess, was von den Monomerkonzentrationen abhängt. Erhöht man die Monomerkonzentration, steigt die Teilgeschwindigkeit der freien Monomeren linear mit der Monomerkonzentration, aber die Teilgeschwindigkeit der Komplexe steigt schneller, und zwar etwa proportional zum Quadrat der Monomerkonzentration. Durch kinetische Untersuchung lässt sich daher der Anteil der Beteiligungen bestimmen.

Die ermittelten Abhängigkeiten der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit von den Monomerkonzentrationen für die binären Systeme VIBE/MSA und VIBE/FN sowie das ternäre System VIBE/MSA/FN zeigen, dass bei niedrigen Monomerkonzentrationen die Polymerisation von freien Monomeren dominiert. Mit steigender Monomerkonzentration wächst der Anteil von CT-Komplexen an der Polymerisation viel schneller als der der freien Monomeren. Nach einem „kritischen“ Punkt übersteigt die Polymerisation der Komplexe den Anteil der freien Monomeren. Die kritischen Monomerkonzentrationen hängen vom System, von den Lösungsmitteln und den Monomerverhältnissen ab. Die Ergebnisse aus den beiden binären Systemen lassen sich allerdings nicht ohne weiteres auf das ternäre System übertragen. Als Beispiele haben die beiden binären Systeme VIBE/MSA und VIBE/FN in THF jeweils die kritischen Monomerkonzentrationen über 1,1 mol/L und bei 0,25 mol/L (VIBE). Das von ihnen gebildete ternäre System VIBE/MSA/FN hat eine weit niedrigere kritische Monomerkonzentration unter 0,2 mol/L (VIBE) als die beiden binären Systeme.

11.4 Terpolymerisation von Anethol/Maleinsäureanhydrid/N-Ethylmaleimid

Ein weiteres System aus einem Donator und zwei Akzeptoren besteht aus den Monomeren trans-Anethol (ANE, M_1), Maleinsäureanhydrid (MSA, M_2) und N-Ethylmaleimid (NEMI, M_3). Allerdings besitzt NEMI im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Monomeren eine gewisse Homopolymerisierbarkeit. Neben diesem ternären System wurden noch die drei binären Systeme (ANE/MSA, ANE/NEMI und MSA/NEMI) untersucht. Ihre Polymerisationen fanden auch wie die anderen in Lösung mit α,α' -Azisobutyronitril (AIBN) als Initiator bei 60°C statt. Tetrahydrofuran und Chloroform dienten als Lösungsmittel.

Die Homopolymerisation von NEMI führt zu Polymerisationsgraden von etwa 20, die mit Hilfe von MALDI-TOF-Messungen ermittelt wurden. Der Einbau von ANE, MSA und NEMI in die Co- und Terpolymeren lässt sich durch UV/VIS-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie und NMR bestimmen. Die Carbonylgruppen von MSA- und von NEMI-Bausteinen besitzen deutlich unterschiedliche Valenzschwingungen. Die TGA-Messungen zeigen hohe Zersetzungstemperaturen der binären Copolymeren und der Terpolymeren. Nach den DSC-Untersuchungen besitzt das binäre Copolymere Poly(ANE-MSA) eine Glas temperatur von 267°C, die von Poly(ANE-NEMI) liegt bei 233°C. Die Glas temperaturen der Terpolymeren liegen zwischen 241°C bis 259°C. Das Terpolymere aus Chloroform hat mit $4 \cdot 10^4$ g/mol ein größeres Molekulargewicht als das aus THF ($6 \cdot 10^3$ g/mol).

Die Copolymerisationsparameter der Comonomeren im System ANE/MSA haben Werte nahe Null. Für das System ANE/NEMI und besonders für das System MSA/NEMI sind die Copolymerisationsparameter deutlich größer als Null. Der Grund dafür ist das

Homopolymerisationsvermögen des NEMI. Auch deswegen enthalten die Polymeren aus dem ternären System mehr als 50 mol-% Akzeptormonomereinheiten, was im Copolymerisationsdiagramm und im Slocombe-Diagramm deutlich zu sehen ist.

Zwischen ANE und MSA (C_I) sowie ANE und NEMI (C_{II}) bilden sich Charge-Transfer-Komplexe ($K_1 = 0,11572$, $K_2 = 0,07033$ in THF, $K_1 = 0,08584$, $K_2 = 0,04354$ in Chloroform). Für deren Beteiligung und die der freien Monomeren bei binären und ternären Systemen zwischen Akzeptoren und Donatoren, die alle nicht homopolymerisierbar sind oder von denen eines homopolymerisierbar ist, gilt dasselbe Gesetz: Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit besteht aus der Summe der Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren und der Komplexe. Die kinetischen Untersuchungen der binären Systeme ANE/MSA und ANE/NEMI sowie des ternären Systems ANE/MSA/NEMI bei verschiedenen Monomerverhältnissen und Monomerkonzentrationen zeigen ähnliche Abhängigkeiten der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von den Monomerkonzentrationen: Bei niedrigen Monomerkonzentrationen dominieren die freien Monomeren den Polymerisationsprozess. Oberhalb eines bestimmten kritischen Punktes, bei dem die Teilgeschwindigkeiten der freien Monomeren und der Komplexe gleich sind, beeinflussen die Komplexe den Polymerisationsprozess immer stärker. Die einzelnen kritischen Monomerkonzentrationen hängen von den untersuchten Systemen, den Monomerverhältnissen und von den Lösungsmitteln ab. Die CT-Komplexe ANE/MSA und ANE/NEMI haben in THF größere Bildungskonstanten als in Chloroform. Bei gleichen Monomerkonzentrationen werden daher mehr Komplexe in THF als in Chloroform gebildet. Dem zufolge beteiligen sich die Komplexe bei ähnlichen Monomerverhältnissen und Monomerkonzentrationen in THF stärker an dem gesamten Polymerisationsprozess als in Chloroform. Beim gleichen Monomerverhältnis ist die kritische Monomerkonzentration in THF niedriger als in Chloroform.

Mit dem Modell der gleichzeitigen Beteiligungen von freien Monomeren und von Komplexen lassen sich die Reaktivitätsverhältnisse zwischen den Komplexen und den freien Monomeren berechnen. Der CT-Komplex ANE/MSA zeigt in Chloroform ebenso wie in THF eine höhere Aktivität als die freien Monomeren. Dadurch lässt sich erklären, warum die Komplexe auch bei sehr niedrigen Konzentrationen deutlich am Polymerisationsprozess beteiligt sind. Die Werte der relativen Reaktivitäten sind in beiden Lösungsmitteln jedoch sehr verschieden. Das freie Monomere MSA ist in THF reaktiver als in Chloroform. ANE hingegen besitzt in Chloroform eine größere Reaktivität als in THF. Dafür spielt der Lösungsmittelleffekt eine entscheidende Rolle, da THF und Chloroform gleichzeitig auch Donatoren bzw. Akzeptoren sind. Es ist zu vermuten, dass die Komplexbildung zwischen Monomeren und Lösungsmitteln die Reaktivität der Monomeren erhöht.

11.5 Quaternäre Systeme

Die radikalische Copolymerisation Donator- und Akzeptormonomeren wurde erstmals auf quaternären Systeme erweitert. Aus den Monomeren Maleinsäureanhydrid (MSA), Fumarsäuredinitril (FN), N-Ethylmaleimid (NEMI), trans-Anethol (ANE), Vinyl-isobutylether (VIBE), trans-Stilben (Stb) und 2-Chlorethylvinylether (CEVE) lassen sich ein System aus zwei Akzeptoren und zwei Donatoren sowie zwei Systeme aus je einem Akzeptor und drei Donatoren bilden, die in dieser Arbeit jeweils in Tetrahydrofuran (THF) und Chloroform mit α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) als Initiator bei 60°C homogen polymerisiert wurden.

Die GPC-Messungen zeigen, dass bei jedem quaternären System die Polymerisation in Chloroform höhere Polymerisationsgrade als in THF liefert.

Die Zusammensetzungen der Quaterpolymeren bestätigen die Erwartung, dass auch hier die Polymeren unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und Monomeransätzen immer aus etwa 50 mol-% Akzeptor- und 50 mol-% Donatormonomereinheiten bestehen. Eine deutliche Abweichung ergibt sich nur beim System NEMI/ANE/Stb/CEVE, dessen Quaterpolymere mehr als 50 mol-% Akzeptor enthalten, da NEMI eine mäßige Homopolymerisierbarkeit besitzt.

Zur grafischen Darstellung von quaternären Systemen reichen die traditionellen Methoden aufgrund der zu vielen Variablen nicht mehr aus. In dieser Arbeit wird zum ersten Mal ein Quaterpolymerisationsdiagramm vorgestellt. Dazu dient ein Satz von drei übereinander stehenden Säulen-Diagrammen. Das untere stellt die Monomerzusammensetzungen dar und das mittlere zeigt die Polymerzusammensetzungen; das obere enthält für die Quaterpolymerisation von Donator- und Akzeptormonomeren die Summe der Akzeptor- bzw. der Donatoreinheiten. Mit solchen Quaterpolymerisationsdiagrammen ist der Unterschied der Zusammensetzung zwischen den Monomeransätzen und den erhaltenen Polymeren deutlich zu erkennen. Diese Darstellungsweise ist sicher auch für andere Multikomponenten-Systeme geeignet.

Aus den bisherigen Untersuchungen zu Copolymerisation von zahlreichen Systemen mit Donator- und Akzeptormonomeren lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Nicht homopolymerisierbare Monomere lassen sich durch Copolymerisationen in Polymere einbauen.
2. Bei binären, ternären und quaternären Copolymerisationen zwischen nicht homopolymerisierbaren Akzeptor- und Donatormonomeren resultieren alternierende Polymere aus je 50 mol-% der beiden Monomersorten.
3. Ein drittes Monomeres kann das Copolymerisationsverhalten der beiden anderen Copolymerisationspartner stark beeinflussen. Die aus einer bestimmten Copoly-

merisation oder Terpolymerisation ermittelten Copolymerisationsparameter dürfen daher nicht ohne weiteres auf andere Co- oder Terpolymerisation übertragen werden. Dafür kann der Penultimate-Effekt eine entscheidende Rolle spielen.

4. Charge-Transfer-Komplexe aus Donator- und Akzeptormonomeren haben eine größere Reaktivität als freie Monomere. Zwischen der Komplexbildungskonstante und der Reaktivität eines Komplexes lässt sich aber bisher kein eindeutiger Zusammenhang ableiten.
5. Freie Monomere und Charge-Transfer-Komplexe beteiligen sich gleichzeitig am Copolymerisationsprozess. Für die Co- und Terpolymerisation von nicht homopolymerisierbaren Monomeren und die mit einem homopolymerisierbaren Monomeren gilt das ähnliche kinetische Gesetz. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen dominieren die freien Monomeren die Bruttogeschwindigkeit, mit steigenden Monomerkonzentrationen haben die Komplexe dagegen einen immer größeren Einfluss auf die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit. Das Ausmaß der Beteiligung ist jedoch von den angewandten Monomeren, den Lösungsmitteln und den Monomerverhältnissen abhängig.
6. Lösungsmittel beeinflussen das Polymerisationsverhalten durch ihre Komplexbildung mit den Monomeren und durch die unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten zwischen Donator- und Akzeptormonomeren in verschiedenen Lösungsmitteln. THF ist ein Donator und erhöht die Reaktivität der Akzeptormonomeren durch die Komplexbildung. In dem als Akzeptor fungierenden Lösungsmittel Chloroform lassen sich die Donatormonomeren stärker in die Polymere einbauen. Die Lösungsmittel beeinflussen noch die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren. Bei gleichen Bedingungen erreicht die Polymerisation in Chloroform höhere Polymerisationsgrade als in THF.
7. Während das Copolymerisationsdiagramm und das Slocumbe-Diagramm für binäre und ternäre Systeme sehr geeignet sind, kann das hier erstmals beschriebene Quaterpolymerisationsdiagramm quaternäre Systeme grafisch übersichtlich darstellen.

12 Literatur

1. C. Hagiopol, *Copolymerization, Toward a Systematic Approach*, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York (1999)
2. A. Sen, *Adv. Polym. Sci.* **73/74** (1986) 125-144
3. A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 303-310
4. E. Drent, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **96** (1996) 663-681
5. T. Alfrey, C.C. Price, *J. Polym. Sci.* **2** (1947) 101-106
6. S. Iwatsuki, T. Itoh, M. Shimizu, S. Ishikawa, *Macromolecules* **16** (1983) 1407-1418
7. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **5** (1967) 1753-1763
8. S. Iwatsuki, M. Shin, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* **102** (1967) 232-244
9. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1** (1968) 482-488
10. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules* **3** (1970) 518-523
11. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* **104** (1967) 263-274
12. Z.M.O. Rzaev, L.V. Medyakova, M.A. Mamedova, G. Akovali, *Macromol. Chem. Phys.* **196** (1995) 1999-2009
13. Z.M.O. Rzaev, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 163-217
14. G.S. Georgiev, V.P. Zubov, *Eur. Polym. J.* **14** (1978) 93-100
15. P.G. Brown, K. Fujimori, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 2971-2978
16. P.G. Brown, K. Fujimori, *Polymer* **35** (1995) 1053-1059
17. X. Hao, K. Fujimori, D.J. Tucker, P.C. Henry, *Eur. Polym. J.* **36** (2000) 1145-1150
18. B. Giese, *Angew. Chem.* **95** (1983) 771-782
19. H.K. Hall, Jr., *Angew. Chem.* **95** (1983) 448-464
20. H.K. Hall, Jr., A.B. Padias, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 322-329
21. L. Eberson, O. Persson, H.K. Hall, Jr., A.B. Padias, P.J. Steel, *Macromolecules* **33** (2000), 2021-2029
22. T. Gotoh, A.B. Padias, H.K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4920-4931
23. H.K. Hall, Jr., A.B. Padias, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39** (2001) 2069-2077
24. R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 199-206
25. T. Saegusa, *Angew. Chem.* **89** (1977) 867-875
26. D. Braun, M. Schacht, H. Elsässer, F. Tüdös, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 335-342
27. D. Braun, H. Elsässer, F. Hu, *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 1779-1784
28. D. Braun, H. Elsässer, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 2103-2107
29. D. Braun, H. Elsässer, *Macromol. Theory Simul.* **9** (2000) 177-180
30. R.J. Slocombe, *J. Polym. Sci.* **26** (1957) 9-22
31. G.E. Ham, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2** (1964) 4191-4200

32. T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A15** (1981) 367-379
33. M. Yoshimura, T. Nogami, M. Yokoyama, H. Mikawa, Y. Shirota, *Macromolecules* **9** (1976) 211-213
34. F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1594-1601
35. T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **12** (1944) 205-209
36. F. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 2050-2057
37. M. Fineman, S.D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5** (1950) 259-262
38. T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A9** (1975) 1-27
39. E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1** (1946) 75-82
40. G.B. Butler, K.G. Olson, C.L. Tu, *Macromolecules* **17** (1984) 1884-1887
41. J.A. Seiner, M. Litt, *Macromolecules* **4** (1971) 308-319
42. P.D. Bartlett, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1495-1504
43. N.T.H. Ha, K. Fujimori, D.J. Tucker, P. Henry, *Polym. Bull. (Berlin)* **42** (1999) 309-312
44. M. Yoshimura, H. Mikawa, Y. Shirota, *Macromolecules* **11** (1978) 1085-1091
45. K.G. Olson, G.B. Butler, *Macromolecules* **16** (1983) 707-710
46. K.G. Olson, G.B. Butler, *Macromolecules* **17** (1984) 2480-2486
47. K.G. Olson, G.B. Butler, *Macromolecules* **17** (1984) 2486-2501
48. K. Fujimori, P.P. Organ, M.J. Costigan, I.E. Craven, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A23** (1986) 647-655
49. G.S. Georgiev, V.P. Zubov, *Polym. Bull. (Berlin)* **1** (1979) 441-444
50. M.W. Hanna, A.L. Ashbaugh, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 811-816
51. A.J. Pasquale, R.D. Allen, T.E. Long, *Macromolecules* **34** (2001) 8064-8071
52. H. Ito, D. Miller, N. Sveum, M. Sherwood, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 3521-3542
53. H. Gerrens, H. Ohlinger, R. Fricker, *100 Jahre BASF* (1965) 433-449
54. R.H. Wiley, M.T. Lipscomb, *J. Polym. Sci.* **45** (1960) 271-274
55. S.A. Greenberg, *J. Polym. Sci.* **27** (1958) 523-527
56. D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*, 3. Auflage (1984) S.46,47,144
57. C.H. Bamford, W.G. Barb, *Discuss. Faraday Soc.* **14** (1953) 208-209
58. P. Wittmer, *Angew. Chem.* **84** (1972) 363-364
59. G. Ham, *Copolymerization*, John Wiley & Sons New York, London, Sydney, 1964, S.845
60. H. Elsässer, *Radikalische Terpolymerisation von nicht homopolymerisierbaren Monomeren*, Dissertation TU Darmstadt, 1999
61. F. Hu, *Radikalische Terpolymerisation von nicht homopolymerisierbaren Monomeren*, Diplomarbeit TU Darmstadt (1999)

62. M. E. Ryan, A. M. Hynes, J. P. S. Badyal, *Chem. Mater.* **8** (1996) 37-42
63. I. Pomakis, *Über die Homo- und Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid*, Dissertation, TH Darmstadt (1973)
64. K. Fujimori, W.S. Schiller, I.E. Craven, *Polym. Bull. (Berlin)* **20** (1988) 355-358
65. K. Fujimori, B. Kung, D.J. Brushett, I.E. Craven, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **31** (1990) 414-415
66. L.V. Medyakova, Z.M.O. Rzaev, A. Guner, G. Kibarar, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 2652-2662
67. G. Schmidt-Naake, M. Drache, K. Leonhardt, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 353-361
68. K. Fujimori, W.S. Schiller, I.E. Craven, *Makromol. Chem.* **192** (1991) 959-966
69. T. Wang, Z. Ma, M. Huang, Y. Jiang, *Polym. Int.* **40** (1996) 9-12
70. B.L. Rivas, G.V. Seguel, *Polym. Bull. (Berlin)* **46** (2001) 271-276
71. J. Yang, T. Otsu, *Polym. Int.* **26** (1991) 63-68
72. G.B. Kharas, H. Ajbani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 2295-2303
73. N.Y. Kaloforov, E. Borsig, *Nuova Chim.* **49** (1973) 66-68
74. R.C. Shiau, T. Yamaguchi, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **17** (1970) 168-178
75. L.I. Abramova, E.N. Zil'berman, V.V. Leshin, *Khim. Khim. Tekhnol.* **30** (1987) 117-119
76. A.B. Terent'ev, M.A. Churilova, *Ser. Khim.* **8** (1974) 1814-1818
77. C. H. Do, G.B. Butler, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **29** (1988) 513-514
78. G.B. Butler, C.H. Do, *Makromol. Chem. Suppl.* **15** (1989) 93-112
79. Y. Kuramoto, K. Sakoh, K. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.* **38** (1989) 65-71
80. T. Li, A. B. Padias, H.K. Hall, Jr., *Macromolecules* **23** (1990) 3904-3909
81. G. Pezzin, N. Gligo, *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1966) 1-19
82. Y. Minoura, M. Mitoh, *Kogyo Kagaku Zasshi* **74** (1971) 747-752
83. L. Wu, V.V. Sheares, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **39** (2001) 3227-3238
84. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, *Makromol. Chem.* **111** (1968) 123-136
85. D.J.T. Hill, L.Y. Shao, P.J. Pomery, A.K. Whittaker, *Polymer* **42** (2001) 4791-4802
86. M. Otsuka, K. Matsuoka, K. Takemoto, M. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72** (1969) S.2505
87. S. Jönssen, P.E. Sundell, M. Shimose, S. Clark, C. Miller, F. Morel, C. Decker, C.E. Hoyle, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B* **131** (1997) 276-290
88. P. Kohli, A.B. Scranton, G.J. Blanchard, *Macromolecules* **31** (1998) 5681-5689
89. T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kubota, S. Mori, *Polym. Bull. (Berlin)* **23** (1990) 43-50
90. T. Doi, A. Akimoto, A. Matsumoto, T. Otsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 367-373

91. Z.M.O. Rzaev, H. Milli, G. Akovali, *Polym. Int.* **41** (1996) 259-265
92. G.R. Shan, Z.X. Weng, Z.M. Huang, Z.R. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **63** (1997) 1535-1542
93. F. Ranogajec, D. Fles, D. Hace, R. Vukovic, *Polym. Bull. (Berlin)* **28** (1992) 319-325
94. G. Schmidt-Naake, H. Schmidt, W. Obrecht, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **41** (1992) 57-59
95. J. Wang, J. He, *Qingdao Daxue Xuebao, Gongcheng Jishuban* **16** (2001) 72-76
96. M. Raetzsch, V. Steinert, *Acta Polym.* **31** (1980) 162-164
97. V.D. Bezuglyi, A.I. Shepeleva, T.A. Alekseeva, *Vysokomol. Soedin, Ser. A* **11** (1969) 1578-1583
98. T. Otsu, O. Nakatsuka, *Kobunshi Kagaku* **29** (1972) 168-172
99. G. Wu, G.B. Butler, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **6** (1985) 1123-1126
100. R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66rd Edition, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1985/1986

Lebenslauf

Name	Fengchao Hu
Geburtsdatum	22.03.1967
Geburtsort	Henan, China
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	chinesisch

<i>09.1981 - 07.1983</i>	Besuch der Oberschule in Changyuan, Henan, China
<i>09.1983 - 05.1991</i>	Studium der Angewandten Chemie an der Tongji Universität, Shanghai, China
<i>07.1988</i>	Abschluss des Studiums als Bachelor
<i>05.1991</i>	Abschluss des Studiums als Master-Ing.
<i>05.1991 - 10.1994</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut der Angewandten Chemie der Tongji Universität, Shanghai, China
<i>10.1994 - 02.1995</i>	Besuch des deutschen Sprachkurses an der TH Darmstadt
<i>02.1995</i>	Abschluss des Sprachkurses mit der „Prüfung zum Nachweis deutscher Sprachkenntnisse“ (PNDS) an der TH Darmstadt
<i>10.1995 - 08.1999</i>	Studium der Chemie an der TH Darmstadt
<i>11.1998</i>	Diplom-Prüfung
<i>03.1999 - 08.1999</i>	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun am Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt „Terpolymerisation von nicht homopolymerisierbaren Monomeren“
<i>08.1999</i>	Abschluss des Studiums als Diplomingenieur Chemie
<i>Seit 10.1999</i>	Promotionsarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den

(Fengchao Hu)